



Departamento de Química Física Aplicada
Facultad de Ciencias

Estudio del espectro vibro-rotacional y dinámica de complejos triatómicos.

Memoria
para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS
presentada por

MAYKEL MÁRQUEZ MIJARES[†]

Directores

Dr. Tomás González Lezana
Prof. Pablo Villarreal Herrán

Instituto de Física Fundamental (CSIC)



Madrid - 2012

Estudio del espectro vibro–rotacional y dinámica de complejos triatómicos

MAYKEL MÁRQUEZ MIJARES[†]

Memoria para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS

Directores:

Dr. Tomás González Lezana
Prof. Pablo Villarreal Herrán

Instituto de Física Fundamental
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



Presentada en:

Departamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid



Madrid - 2012

[†] Departamento de Física General, Matemáticas y Computación
Facultad de Ciencias y Tecnologías Nucleares
Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Cuba



Vivimos en el mundo cuando amamos.
Sólo una vida vivida para los demás merece la pena ser vivida.

Albert Einstein

A Arleny, a mis padres y mi hermano.

No se puede enseñar nada a un hombre;
sólo se puede ayudarlo a encontrar la respuesta dentro de sí mismo.

Galileo Galilei

Agradecer ...

... a mis directores por su dedicación en mi formación, en especial al Dr. Tomás González Lezana quien ha sido durante todos estos años, además, un amigo.

... a Pedro (El Pit) y Ricardo (El Richi) por enseñarme Madrid en mis pasos iniciales alejado de “Mi Isla” y ser, sobre todo, mis primeros amigos por estas tierras.

... a Nestor y Natalia por aguantarme viviendo con ellos tanto tiempo... que no sólo han sido mis “compis” de piso sino mis amigos del piso, mi familia.

... a los “leoncitos” que conocí a mi llegada (Ruth, David, Alvaro, ...) y a los que llegaron después (Jesús, Anaís, Nestor)... todos por soportarme estos años preguntando y hablando sobre mi trabajo e ideas para completar esta tesis.

... al Dr. Octavio Roncero Villa, por su ayuda con el método de las coordenadas hiperesféricas, así como las explicaciones del funcionamiento del programa elaborado por él y cedido incondicionalmente para el buen avance de mi investigación. Para los seminarios del departamento “compañero Octavio” y un gran contrincante en las partidas de Hockey “a muedte”... ante todo amigo.

... a todas las personas del departamento en general por su compañía y por las largas charlas en las comidas, seguido de esos acaudalados juegos “a los chinos” para lograr tomarse un café.

... a mis amigos de Cuba (Luis Yoel, Eduardo, Eudar, Frank ...) y también a mis amigos del InSTEC (Pablo, Laura, Roly, Quintas, Victor, Helen, German, Chuchi, Alfo ...) por aceptarme como soy y sin los que me hubiese sido imposible llegar hasta aquí.

A todos los que han hecho posible la realización del presente trabajo y me han prestado su ayuda en algún momento, muchas gracias.

CONTENIDO

1. Introducción.	1
2. El Hamiltoniano Rovibracional	5
2.1. El Hamiltoniano vibracional.	7
2.1.1. Las funciones base vibracionales.	9
2.1.2. Superficie de Energía Potencial.	15
2.2. El Hamiltoniano Rotacional.	21
2.2.1. Constantes rotacionales.	22
2.2.2. La función de onda rovibracional.	24
2.3. Asignación de simetría.	26
2.3.1. Simetría de las funciones rotacionales.	27
2.3.2. Simetría de las funciones rovibracionales.	28

2.4. El método de las coordenadas Hiperesféricas.	30
2.5. Resultados.	35
2.5.1. El caso vibracional: $J = 0$	36
2.5.2. El sistema rotando: $J > 0$	41
2.5.3. Constantes rotacionales.	51
3. Sistemas de ejes.	55
3.1. Sistema de ejes arbitrario para determinar los MIP.	58
3.2. Sistema de ejes que cumplen con las condiciones de Eckart.	61
3.3. Resultados.	65
4. Bases vibracionales adaptadas a la simetría.	73
4.1. Base vibracional adaptada a la simetría.	74
4.2. Resultados.	80
4.2.1. El Trímero de Argón.	80
4.2.2. El Trímero de Neón.	83
4.2.3. El H_3^+	104
5. Dinámica en función de la temperaturas.	117
5.1. Métodos Teóricos.	120
5.1.1. Método DGF.	120
5.1.2. Modelo de dos potenciales de Morse	122
5.2. Resultados.	125
6. Conclusiones.	135
Publicaciones.	151

CAPÍTULO

1

INTRODUCCIÓN.

Esta tesis doctoral se centra en el estudio de trímeros moleculares, y más concretamente en el cálculo y análisis de su espectro rovibracional. En ella se propone un método teórico mecano-cuántico para obtener los niveles de energía para valores del momento angular total, J , distintos de cero. Como en tratamientos similares, se consideran los problemas de la vibración y rotación por separado, de manera que, tras resolver el Hamiltoniano para $J = 0$, sus autofunciones se emplean en la construcción de la base para la parte rotacional.

Para la resolución del problema sin rotación, se ha empleado un método desarrollado en el mismo departamento en el que se ha realizado esta tesis basado en

el uso de coordenadas de pares. Ya verificada su eficiencia para sistemas triatómicos tanto homonucleares como formados por una impureza a la que se añaden dos átomos de He, por ejemplo, se ha empleado dicho procedimiento como punto de partida válido en nuestro estudio. Además de en su optimización para abordar con garantías cálculos de cierta exigencia numérica, la versión original del método se ha completado con aportaciones dirigidas a la selección de bases adaptadas a la simetría vibracional del problema. De esta manera, como se mostrará al presentar los resultados correspondientes, es posible facilitar la identificación de los niveles de energía rovibracional y abaratar desde el punto de vista computacional los cálculos.

El desarrollo teórico del método para resolver el Hamiltoniano rotacional incluye una descripción detallada del procedimiento a seguir para la asignación de la simetría de los diferentes estados rovibracionales. La caracterización e identificación de los mismos resulta crucial para determinar de forma precisa los espectros rotacionales de estos agregados moleculares, especialmente cuando en muchos casos, no todas las simetrías son físicamente posibles.

De entre las diferentes cuestiones que plantea la separación de la vibración y rotación, una de las más importantes podría ser la de la elección adecuada del sistema de referencia para describir el sistema en rotación. Cuando existe además vibración es recomendable asegurarse de que los ejes elegidos verifiquen las condiciones de Eckart. Este punto es desarrollado en detalle en una sección aparte de este trabajo.

El método se pone a prueba primero en el trímero de Ar, un sistema que, por lo general, se ha empleado como referencia en estudios comparativos previos entre agregados de tres átomos de gases nobles de masa menor como Ne_3 o He_3 . In-

vestigaciones recientes sobre el espectro rotacional de Ar_3 han permitido además disponer de una referencia válida con la que poder comparar y establecer así la validez del método propuesto. Asimismo, y en paralelo a los resultados obtenidos se han realizado cálculos con técnicas exactas con las que extender dichas comparaciones para valores del momento angular total lo suficientemente altos como para garantizar la máxima exigencia en el test realizado.

Como resultado y posible continuación de este análisis del espectro rotacional para $J \gg 0$, la tesis presenta un estudio de la dinámica de Ar_3 en función de la temperatura T . Considerando el trímero como caso extremo de agregado molecular de tamaño finito en comparación con el estado de sólido, se ha investigado la posibilidad de observar propiedades asociadas a cambios de fase cuando se aumenta la temperatura convenientemente. La propuesta que se hace en este trabajo es la de emplear el espectro obtenido en los primeros capítulos para, mediante un promediado térmico, poder estudiar la evolución de la energía promedio del sistema cuando aumenta T . Se analizan además los cambios estructurales correspondientes y se establece la pertinente comparación con los resultados obtenidos mediante métodos teóricos especialmente diseñados para este tipo de estudios.

El laboratorio de pruebas se amplía con el caso de otros dos sistemas diferentes. Por un lado se aborda el estudio de Ne_3 , similar al del trímero de Ar , pero con una masa menor, con la consiguiente congestión de los niveles rovibracionales. Por otro, se aplica el método desarrollado para H_3^+ , sistema de importancia capital en el contexto de la Astrofísica y cuyas bandas rotacionales han sido objeto de numerosos estudios. La idea con este apartado es el de comprobar la viabilidad del método desarrollado para casos más generales, así como el análisis de posibles límites a su aplicación.

CAPÍTULO

2

EL HAMILTONIANO ROVIBRACIONAL

El cálculo del espectro rovibracional de moléculas poliatómicas ha sido sujeto de numerosas investigaciones teóricas desde hace algunas décadas.¹⁻⁴ Las mejoras sucesivas en las técnicas experimentales han permitido la adquisición de espectros muy resueltos y precisos, cuya completa comprensión requiere del desarrollo paralelo de rigurosos tratamientos mecánico cuánticos. A pesar de que ciertamente existe la posibilidad de tratar el Hamiltoniano para momento angular total no nulo, $J > 0$, para cualquier sistema coordinado empleado,⁴⁻⁶ el deseo de mejorar

la precisión de los resultados teóricos conlleva, en la gran mayoría de las ocasiones, al aumento del tiempo de computo. Con el objetivo de mantener la exactitud de los cálculos, así como disminuir el tiempo de ejecución de los mismos, se han propuesto diferentes expresiones para el Hamiltoniano rovibracional de moléculas poliatómicas desde la década de los 30.⁷⁻⁹ Una posible estrategia, y que emplearemos en nuestro trabajo, es separar el operador de energía puramente vibracional desde el correspondiente operador rovibracional,¹⁻⁴

$$H_{tot} = H_{vib} + H_{rot}, \quad (2.1)$$

donde H_{vib} es el Hamiltoniano correspondiente a la parte puramente vibracional, $J = 0$, y H_{rot} el Hamiltoniano rotacional, que se anula cuando el momento angular total se hace cero. Con el fin de darle solución al problema total uno puede emplear un conjunto de bases formadas con los autoestados del Hamiltoniano vibracional ($|v\rangle$) y las funciones bases rotacionales estandar^{7,8,10-16} ($|J\Omega M\rangle$) (Ω y M son la proyecciones de J en el eje z del sistema ligado al cuerpo y fijo en el espacio, respectivamente). Este tratamiento resultó ser un enfoque práctico en el caso de trímeros tales como KCN,¹³ H₂Ne,¹³ H₂O¹⁴ y H₃⁺.¹⁻⁴ Tennyson y Sutcliffe¹⁵ estudiaron los estados rotacionales altamente excitados del sistema H₂D⁺ mediante un método similar en el que también se consideró la parte diagonal del Hamiltoniano rovibracional, además del Hamiltoniano del problema correspondiente a $J = 0$, para obtener la base vibracional.

Teniendo en cuenta las aplicaciones previas de este tipo de estrategia, hemos propuesto recientemente una aproximación variacional mecano-cuántica para estudiar trímeros de van der Waals que rotan¹⁷ basado en el uso de funciones Gaussia-

nas distribuidas¹⁸ (DGFs, *del inglés distributed Gaussians functions*) para describir las distancias interatómicas (R_1, R_2, R_3). Una variante de este método DGF fue originalmente desarrollada para estudios rotacionales del espectro de sistemas débilmente enlazados como los trímeros He_3 ^{19–21} y LiHe_2 .^{22,23} Desde entonces, los niveles de energía y geometrías de una larga serie de sistemas de tres cuerpos 3B han sido analizados detalladamente para el caso $J = 0$.^{24,25} La aproximación DGF ha sido empleada anteriormente para estimar las constantes rotacionales para los sistemas Ne_2H^- y Ne_2Kr .²⁶ Los cálculos fueron sin embargo como una mera promediación en las configuraciones del estado vibracional básico y no fue evaluado el espectro rovibracional para $J > 0$. El único intento para calcular las energías rotacionales por medio de un método basado en las DGF fue hecho en el pasado cuando la posible existencia de estados excitados rotacionalmente para el He_3 fue investigado.²⁷ Sin embargo, en este caso, el conjunto de bases rovibracionales fue asumido para contener exclusivamente el elemento $|J = 1, \Omega = 0, M\rangle$. Adicionalmente, la contribución rotacional de los elementos de matriz del Hamiltoniano total fue reducido simplemente a un término diagonal con los autoestados rotacionales de un rotor asimétrico consistente con los valores de J y Ω mencionados.

2.1. El Hamiltoniano vibracional.

El Hamiltoniano vibracional para un sistema de tres cuerpos, usando coordenadas de pares ($\mathbf{R} \equiv \{R_1, R_2, R_3\}$), se expresa de la siguiente forma,

$$H_{vib}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^3 \left[-\frac{\hbar^2}{m_i} \left(\frac{1}{R_i^2} \frac{\partial}{\partial R_i} R_i^2 \frac{\partial}{\partial R_i} + \frac{R_j^2 + R_k^2 - R_i^2}{2R_j R_k} \frac{\partial^2}{\partial R_j \partial R_k} \right) \right] + U(\mathbf{R}) \quad (2.2)$$

donde los subíndices i, j, k ($i \neq j \neq k$) identifican las partículas que componen el sistema así como las coordenadas de enlace, R_1, R_2, R_3 , asociadas a cada una de ellas y $U(\mathbf{R})$ el potencial global del sistema.

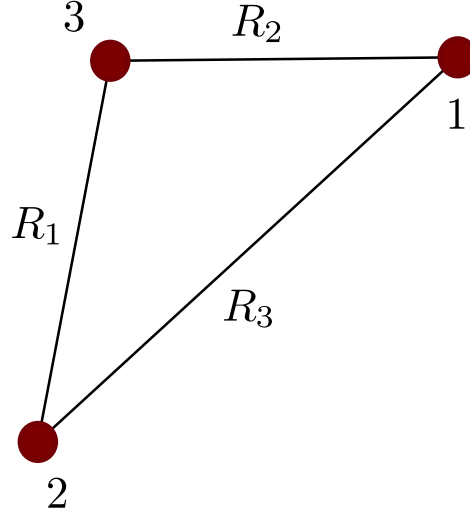


Figura 2.1: Sistema de coordenadas de pares o de enlace.

Sea Ψ uno de los autoestados del Hamiltoniano (2.2), tal que,

$$\int_V |\Psi|^2 d\tau = 1, \quad (2.3)$$

siendo $d\tau (\equiv R_1 R_2 R_3 dR_1 dR_2 dR_3)$ el elemento de volumen en las coordenadas empleadas.

Si aplicamos la siguiente transformación,

$$\Phi = \sqrt{R_1 R_2 R_3} \Psi \quad (2.4)$$

seguirían satisfaciéndose las condiciones de normalización estándar,

$$\int \int \int dR_1 dR_2 dR_3 |\Phi|^2 = 1 \quad (2.5)$$

y las nuevas funciones de onda se convierten en autoestados del Hamiltoniano vibracional efectivo,¹⁹

$$H = \sum_{i=1}^3 \left[-\frac{\hbar^2}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + \frac{1}{R_i} \frac{\partial}{\partial R_i} - \frac{1}{4R_i^2} + t_i^{jk} \right) \right] + U(\mathbf{R}), \quad (2.6)$$

donde el operador t_i^{jk} ($i \neq j \neq k$), que caracteriza los términos mezclados, viene definido por la siguiente expresión,

$$t_i^{jk} = \frac{R_j^2 + R_k^2 - R_i^2}{2R_j R_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial R_j \partial R_k} - \frac{1}{2R_j} \frac{\partial}{\partial R_k} - \frac{1}{2R_k} \frac{\partial}{\partial R_j} + \frac{1}{4R_j R_k} \right) \quad (2.7)$$

Nótese que el Hamiltoniano de la ecuación (2.6) es totalmente simétrico al cambio de cualquier par de partículas.

2.1.1. Las funciones base vibracionales. El método de las funciones Gaussianas distribuidas.

Uno de los primeros ejemplos de la utilización de bases funcionales basadas en Gaussianas distribuidas fueron los trabajos de Chesick²⁸ y Shore,²⁹ que emplearon Gaussianas reales para calcular las autofunciones del oscilador armónico garantizando una convergencia exponencial en la obtención exacta de los autovalores. A pesar de los resultados obtenidos, dichas bases no resultaban apropiadas para potenciales con gran anarmonicidad. Otros autores, Davis y Heller,³⁰ consideraron una generalización de las bases de Chesick y Shore a Gaussianas complejas distribuidas con los centros ubicados en todo el espacio de fase estudiado. Hamilton y Light,¹⁸ en trabajos posteriores, demostraron que la generalización a Gaussianas complejas podría resultar innecesaria. Además, el uso de Gaussianas reales

ofrece varias ventajas, como son la reducción de los parámetros de las bases y la eficiencia en la evaluación de los elementos de matriz. Estos últimos generalizaban las bases de Chesick y Shore de forma que los parámetros de las funciones fueran seleccionados de forma más flexible y desigualmente espaciadas.

De forma general las autofunciones del Hamiltoniano vibracional se expresan en términos de las funciones de base como,

$$|v\rangle \equiv \Phi_v(\mathbf{R}) = \sum_j a_j^{(v)} \phi_j(\mathbf{R}). \quad (2.8)$$

donde v caracteriza el número de orden de los estados ligados del sistema y $j(\equiv lmn)$ denota el índice colectivo.

Las funciones ϕ_j se construyen según la ecuación,

$$\phi_j(\mathbf{R}) = N_{lmn}^{-1/2} \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P} [G_{lmn}^{123}(\mathbf{R})] \quad (2.9)$$

donde \mathcal{P} es un operador que caracteriza las permutaciones asociadas a las diferentes partículas idénticas que componen el sistema, tal que,

$$\begin{aligned} \phi_j(\mathbf{R}) = N_{lmn}^{-1/2} [& G_{lmn}^{123}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{231}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{312}(\mathbf{R}) \\ & + G_{lmn}^{213}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{132}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{321}(\mathbf{R})], \end{aligned} \quad (2.10)$$

para tres partículas idénticas ($1 = 2 = 3$),

$$\phi_j(\mathbf{R}) = N_{lmn}^{-1/2} [G_{lmn}^{123}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{132}(\mathbf{R})], \quad (2.11)$$

para dos partículas idénticas ($2 = 3$),

$$\phi_j(\mathbf{R}) = N_{lmn}^{-1/2} G_{lmn}^{123}(\mathbf{R}), \quad (2.12)$$

para todas las partículas diferentes, los coeficientes N_{lmn} definen el factor de normalización

$$N_{lmn} = \left\{ \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P} [G_{lmn}^{123}(\mathbf{R})] \right\}^2 \quad (2.13)$$

y $G_{lmn}^{123}(\mathbf{R})$ se expresa de la siguiente forma,

$$G_{lmn}^{123}(\mathbf{R}) = \varphi_l(R_1) \varphi_m(R_2) \varphi_n(R_3), \quad (2.14)$$

siendo $\varphi_p(R_i)$ una DGF centrada en la posición R_p y que caracteriza la interacción en la coordenada R_i ,

$$\varphi_p(R_i) = \sqrt[4]{\frac{2A_p}{\pi}} e^{-A_p(R_i - R_p)^2}, \quad (2.15)$$

y los superíndices 1, 2, 3 identifican la asociación de cada DGF (l , m ó n) con una de las coordenadas de enlace R_1 , R_2 , R_3 .

Los coeficientes A_p son definidos en términos de la distancia entre los centros de funciones Gaussianas consecutivas de la siguiente forma,

$$A_p = \begin{cases} 4\beta/(R_{p+1} - R_{p-1})^2 & \text{si } p \neq 1, N \\ \beta/(R_2 - R_1)^2 & \text{si } p = 1 \\ \beta/(R_N - R_{N-1})^2 & \text{si } p = N \end{cases}, \quad (2.16)$$

donde el parámetro libre β toma valores cercanos a 1 para garantizar la optimización de los cálculos de las energías y N es el total de funciones Gaussianas

empleadas.

Cada función $\phi_j(\mathbf{R})$ describe una o varias configuraciones triangulares de lados R_l , R_m y R_n . Por lo tanto, la función $G_{lmn}^{123}(\mathbf{R})$ sólo es válida si los centros de las Gaussianas satisfacen la desigualdad triangular,

$$|R_m - R_n| \leq R_l \leq R_m + R_n. \quad (2.17)$$

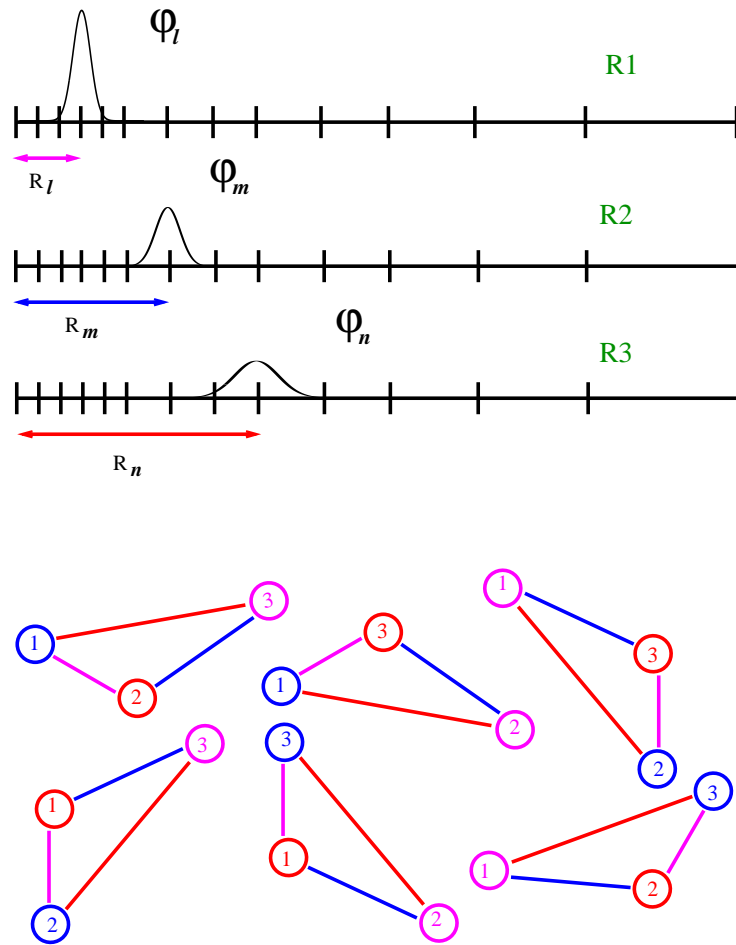


Figura 2.2: Selección de las funciones base en acuerdo con la desigualdad triangular.

Las funciones de base así escogidas de la ecuación (2.9) constituyen un conjunto de bases no ortogonales que conducen al problema general de autovalores y

autovectores ¹,

$$\mathcal{H}\mathcal{A} = \mathcal{S}\mathcal{A}\mathcal{E} \quad (2.18)$$

donde \mathcal{H} es la matriz del Hamiltoniano en las funciones bases dadas, \mathcal{A} es la matriz que transforma la base original a la formada por los autoestados del Hamiltoniano, \mathcal{S} es la matriz de solapamiento entre las funciones bases,

$$s_{jj'} = \langle \varphi_j | \varphi_{j'} \rangle, \quad (2.19)$$

y finalmente \mathcal{E} es la matriz diagonal de los autovalores,

$$\varepsilon_{jj'} = E_j \delta_{jj'}. \quad (2.20)$$

El problema de pseudoautovalores en (2.18) puede ser transformado a un problema de autovalores estandar, empleando el método desarrollado por Löwdin,³¹ como,

$$\mathcal{H}'\mathcal{W} = \mathcal{W}\mathcal{E}, \quad (2.21)$$

donde $\mathcal{H}' = \mathcal{S}^{-1/2}\mathcal{H}\mathcal{S}^{1/2}$ y $\mathcal{W} = \mathcal{S}^{1/2}\mathcal{A}$. Para conocer el valor requerido de $\mathcal{S}^{1/2}$ necesitamos diagonalizar la matriz de solapamiento,

$$\mathcal{S}_d = \mathcal{T}^\dagger \mathcal{S} \mathcal{T}. \quad (2.22)$$

¹La solución de este problema se encuentra implementada en la mayoría de las librerías matemáticas de cálculo numérico. En nuestro trabajo hemos empleado las librerías *MKL* desarrolladas por la compañía **Intel**.

De este modo obteniendo,

$$\mathcal{S}^{\pm 1/2} = \mathcal{T} \mathcal{S}_d^{\pm 1/2} \mathcal{T}^\dagger, \quad (2.23)$$

daremos solución final al problema.

A partir de los autovectores obtenidos podemos calcular, además, las funciones de distribución radiales para cada estado ligado encontrados con la que se pueden apreciar características de la estructura del sistema. Asumamos la función de densidad para todas las coordenadas como,

$$\mathcal{D}_{3D}^{(v)}(\mathbf{R}) = |\Phi_v(\mathbf{R})|^2. \quad (2.24)$$

Por lo que podemos definir las funciones de densidad de probabilidad bi- y uni-dimensional como,

$$\mathcal{D}_{2D}^{(v)}(R_1, R_2) = \int \mathcal{D}_{3D}^{(v)}(\mathbf{R}) dR_3, \quad (2.25)$$

$$\mathcal{D}_{1D}^{(v)}(R_1) = \int \int \mathcal{D}_{3D}^{(v)}(\mathbf{R}) dR_2 dR_3. \quad (2.26)$$

Además, es posible realizar el estudio de la geometría del sistema empleando también los pseudopesos $P_j^{(v)}$ ^{19,20,24-26,32} asociados con cada configuración triangular ϕ_j (ec. (2.9)) en el desarrollo de la función de onda total para el v -ésimo estado ligado (ec. (2.8)). Tal magnitud naturalmente cumple con la condición de normalización de la función de onda

$$1 = \langle \Phi_v | \Phi_v \rangle = \sum_j a_j^v \langle \Phi_v | \phi_j \rangle = \sum_j P_j^{(v)}. \quad (2.27)$$

Finalmente podremos hacer uso estos para calcular el valor esperado de los diferentes observables según la ecuación

$$\langle x \rangle_v = \sum_j a_j^v \langle \Phi_v | x | \phi_j \rangle \approx \sum_j P_j^{(v)} x_j \quad (2.28)$$

donde para la integración asumimos que la magnitud x , dependiente de las tres coordenadas de pares, es reemplazada por un valor medio correspondiente a la configuración triangular descrita por la función ϕ_j .

2.1.2. Superficie de Energía Potencial.

De forma general la Superficie de Energía Potencial de un sistema compuesto por tres partículas se escribe de la siguiente forma,

$$U(\mathbf{R}) = \sum_{\substack{i=1 \\ j,k \neq i}}^3 V_{jk}^{(2)}(R_i) + V^{(3)}(\mathbf{R}) \quad (2.29)$$

donde el primer término son los potenciales de pares de cada diátomo ($j-k$), separados por una distancia R_i , y el segundo al potencial de tres cuerpos, asociado a las interacciones multipolares que surgen en el sistema.

En este Capítulo hemos empleado uno de los potenciales usado en el reciente trabajo de Karlický *et al.* de la referencia [33], compuesto por el más actual de los potenciales semiempíricos de pares de Aziz³⁴ (HFD-ID) y el potencial *ab initio* de tres cuerpos desarrollado y empleado por el autor en la referencia mencionada.

Los potenciales de pares **HFD** particionan la energía de interacción $U_{Int}^{(2)}$ en una no-correlacionada ($U_{SCF}^{(2)}$), que caracteriza la energía de interacción del campo

Tabla 2.1: Parámetros para el potencial HFD-ID del Ar₃.

Constantes	Valor
m	39.96238 u.m.a.
ϵ	99.507 cm ⁻¹
R_m	3.757 Å
A/ϵ	87393.3927
$\alpha \times R_m$	9.03228328
$\beta \times R_m^2$	-2.37132823
ρ	1.107
$C_6/(\epsilon R_m^6)$	1.09309955
$C_8/(\epsilon R_m^8)$	0.51568309
$C_{10}/(\epsilon R_m^{10})$	0.32521242
$C_{12}/(\epsilon R_m^{12})$	0.27818156
$C_{14}/(\epsilon R_m^{14})$	0.31111959

autoconsistente de Hartree–Fock, y otra correlacionada ($U_{Cor}^{(2)}$).

$$U_{Int}^{(2)} = U_{SCF}^{(2)} + U_{Cor}^{(2)}. \quad (2.30)$$

donde para el caso **HFD-ID** cada término queda expresado como,

$$U_{SCF}^{(2)} = A \exp(-\alpha R + \beta R^2), \quad (2.31)$$

y,

$$U_{Cor}^{(2)} = - \left[\sum_n C_n R^{-n} g_n(\rho R) \right] f(\rho R). \quad (2.32)$$

siendo $n = 6, 8, 10, 12, 14$ y C_n son los coeficientes de dispersión. La función universal de amortiguamiento g_n corrige los términos individuales de la expansión para los efectos de superposición de cargas,

$$g_n(x) = \left[1 - \exp \left(-2.1 \frac{x}{n} - 0.109 \frac{x^2}{n^{1/2}} \right) \right]^n \quad (2.33)$$

donde x está en unidades atómicas, la función universal f corrige la expansión del cambio de superposición,

$$f(x) = 1 - x^{1.68} \exp(-0.78x), \quad (2.34)$$

con x en unidades atómicas.

Estos potenciales, que dependen exclusivamente de una de las coordenadas R_1 , R_2 y R_3 , dan lugar al siguiente tipo de elementos de matriz,

$$\langle \phi_{lmn} | V_{jk}^{(2)}(R_i) | \phi_{l'm'n'} \rangle = \begin{cases} \langle \varphi_l | V_{23}^{(2)}(R_1) | \varphi_{l'} \rangle s_{mm'} s_{nn'} \\ \langle \varphi_m | V_{13}^{(2)}(R_2) | \varphi_{m'} \rangle s_{ll'} s_{mm'} \\ \langle \varphi_n | V_{12}^{(2)}(R_3) | \varphi_{n'} \rangle s_{ll'} s_{nn'} \end{cases} \quad (2.35)$$

El potencial de tres cuerpos queda formulado por la siguiente expresión,

$$V^{(3)}(\mathbf{R}) = (1 - F_D) V_{SR}^{(3)}(\mathbf{R}) + F_D V_{LR}^{(3)}(\mathbf{R}) \quad (2.36)$$

donde $V_{SR}^{(3)}(\mathbf{R})$ y $V_{LR}^{(3)}(\mathbf{R})$ son los potenciales de tres cuerpos referentes al corto y largo alcance, respectivamente, y F_D es una función de amortiguamiento que intercambia entre los términos de corto y largo alcance del potencial $V^{(3)}(\mathbf{R})$ cuando se pasa de pequeñas a grandes estructuras del Ar_3 y viceversa. La interacción de largo alcance es representada por una suma de términos de dispersión asintóticos para fluctuaciones eléctricas dipolares (D), cuadrupolares (Q), y octopolares (O),

$$V_{LR}^{(3)}(\mathbf{R}) = Z_{DDD} W_{DDD} + Z_{DDQ} W_{DDQ} + Z_{DQQ} W_{DQQ} \\ + Z_{DDO} W_{DDO} + Z_{QQQ} W_{QQQ} \quad (2.37)$$

con los coeficientes de interacción Z_{KLM} tomados de los cálculos *ab-initio* de Thakkar *et al.*³⁵ y manteniendo las constantes durante el ajuste por mínimos cuadrados y la geometría de los factores W_{KLM} tomados de la referencia [36].

$$W_{DDD} = 3R_1^{-3}R_2^{-3}R_3^{-3}(1 + 3\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3) \quad (2.38a)$$

$$W_{DDQ} = \frac{3}{16}R_1^{-4}R_2^{-4}R_3^{-3}\{(9\cos\theta_3 - 25\cos 3\theta_3) + 6\cos(\theta_1 - \theta_2)(3 + 5\cos 2\theta_3)\} \quad (2.38b)$$

$$W_{QQD} = \frac{15}{64}R_1^{-4}R_2^{-4}R_3^{-5}\{3(\cos\theta_3 + 5\cos 3\theta_3) + 20\cos(\theta_1 - \theta_2)(1 - 3\cos 2\theta_3) + 70\cos 2(\theta_1 - \theta_2)\cos\theta_3\} \quad (2.38c)$$

$$W_{QQQ} = \frac{15}{128}R_1^{-5}R_2^{-5}R_3^{-5}[-27 + 220\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3 + 490\cos 2\theta_1\cos 2\theta_2\cos 2\theta_3 + 175\{\cos 2(\theta_1 - \theta_2) + \cos 2(\theta_2 - \theta_3) + \cos 2(\theta_3 - \theta_1)\}] \quad (2.38d)$$

$$W_{DDO} = \frac{5}{32}R_1^{-5}R_2^{-5}R_3^{-3}\{9 + 8\cos 2\theta_3 - 49\cos 4\theta_3 + 6\cos(\theta_1 - \theta_2)(9\cos\theta_3 + 7\cos 3\theta_3)\} \quad (2.38e)$$

siendo $\theta_i (i \equiv 1, 2, 3)$ los ángulos internos del sistema triatómico, expresados como,

$$\cos\theta_i = \frac{R_j^2 + R_k^2 - R_i^2}{2R_jR_k}. \quad (2.39)$$

El término de corto alcance esta representado por

$$V_{SR}^{(3)}(r, R, \theta_J) = \sum_{i,j,k} C_{ijk} \{1 - \exp[-a_1(r - r_r)]\}^i \times \{\exp[-a_2(R - R_r)]\}^j L_k(\cos \theta_J), \quad (2.40)$$

donde r , R y θ_J son las coordenadas de Jacobi; a_1 , a_2 , r_r , R_r , y C_{ijk} son parámetros ajustables; y L_k es el polinomio de Legendre de orden k -ésimo. La función de amortiguamiento F_D a sido modificada ligeramente de la usada por Aziz en los potenciales diatómicos HFD,³⁷

$$F_D(\Lambda; \alpha, \beta) = \begin{cases} \exp(-[D(\alpha, \beta)/\Lambda - 1]^2) & \text{para } \Lambda < D(\alpha, \beta) \\ 1 & \text{para } \Lambda \geq D(\alpha, \beta), \end{cases} \quad (2.41)$$

donde Λ es el perímetro del triángulo formado por el Ar_3 y el parámetro ajustable D depende del tipo de triángulo formado por el Ar_3 según el polinomio de cosenos y los ángulos menores en el Ar_3 , $\alpha \leq \beta$,

$$D(\alpha, \beta) = k_0 + k_1 \cos \alpha + k_2 \cos \beta + k_3 \cos^3 \alpha + k_4 \cos^3 \beta. \quad (2.42)$$

(Los datos de este potencial se obtuvieron por comunicación con el autor.)

En algunos trabajos basados en el método DGF se han empleado potenciales de tres cuerpos para el trímero de Argón con tal de describir variaciones en la geometría y estructura del compuesto.^{25,38} Baccarelli *et al.* en la referencia [38] emplearon un potencial descrito por el término de largo alcance de Axilrod–Teller³⁹ (AT), similar a la expresión de la ecuación (2.38a) y que se puede reescribir completamente

en términos de las distancias interatómicas,

$$\begin{aligned}
V_{AT}^{(3)}(\mathbf{R}) &= Z_{DDD} W_{DDD} \\
&= \frac{3}{4} Z_{DDD} \left\{ R_1^{-3} R_2^{-3} R_3^{-3} + \frac{3}{2} [R_1^{-1} R_2^{-3} R_3^{-5} + R_1^{-1} R_2^{-5} R_3^{-3} \right. \\
&\quad + R_1^{-3} R_2^{-1} R_3^{-5} + R_1^{-3} R_2^{-5} R_3^{-1} + R_1^{-5} R_2^{-1} R_3^{-3} + R_1^{-5} R_2^{-3} R_3^{-1} \\
&\quad \left. - R_1 R_2^{-5} R_3^{-5} - R_1^{-5} R_2 R_3^{-5} - R_1^{-5} R_2^{-5} R_3] \right\} \\
&= \sum_i \xi_i R_1^{\alpha_i} R_2^{\beta_i} R_3^{\gamma_i}
\end{aligned} \tag{2.43}$$

siendo ξ , α , β y γ , las constantes obtenidas tras el desarrollo de expansión. Los elementos de matriz del potencial quedan formulados como,

$$\langle \phi_{lmn} | V_{AT}^{(3)} | \phi_{l'm'n'} \rangle = \sum_i \xi_i \langle \varphi_l | R_1^{\alpha_i} | \varphi_{l'} \rangle \langle \varphi_m | R_2^{\beta_i} | \varphi_{m'} \rangle \langle \varphi_n | R_3^{\gamma_i} | \varphi_{n'} \rangle \tag{2.44}$$

cuyos términos son directamente integrables bajo las coordenadas de pares.

El tratamiento para el resto de las ecuaciones (2.38) sería similar a las ecuaciones (2.43) y (2.44), pero el término de corto alcance (ec. (2.40)) no puede factorizarse en coordenadas de pares, requiriendo así un tratamiento un tanto más complejo, ya que incluirían el cálculo de integrales triples. Con el objetivo de simplificar el mismo se procede a su evaluación como sigue,

$$\langle \phi_{lmn} | V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) | \phi_{l'm'n'} \rangle = V^{(3)}(R_1^\dagger, R_2^\dagger, R_3^\dagger) s_{ll'} s_{mm'} s_{nn'}. \tag{2.45}$$

donde el potencial se evalúa en unos valores R_i^\dagger definidos como,

$$R_i^\dagger = \frac{A_p R_p + A_{p'} R_{p'}}{A_p + A_{p'}}, \tag{2.46}$$

que son los centros de las funciones Gaussianas obtenidas del producto de dos DGFs con centros R_p y $R_{p'}$,^{24,25} utilizados para la coordenada R_i .

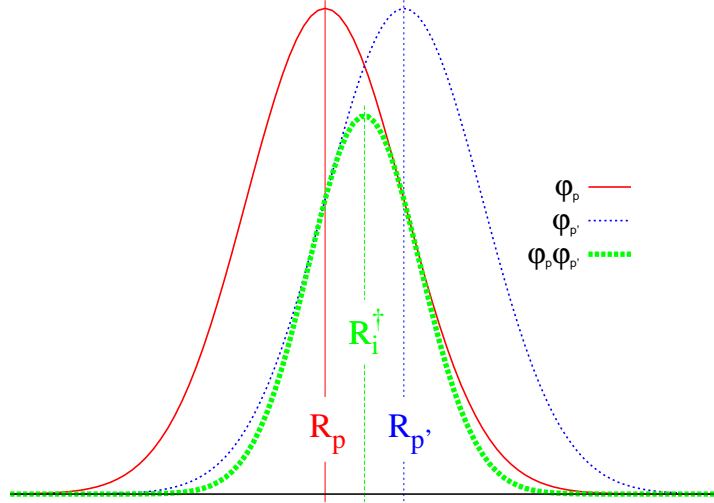


Figura 2.3: Multiplicación de DGFs para obtención del valor de R_i^\dagger .

El empleo de este último procedimiento se ha aplicado a ambos términos, largo y corto alcance, con el objetivo de simplificar y generalizar el procesamiento numérico dentro de nuestro programa. En pruebas previas que realizamos sobre el potencial AT comprobamos que el uso de uno u otro tratamiento no introducía errores, al menos apreciables a simple vista.

2.2. El Hamiltoniano Rotacional.

En general el Hamiltoniano rotacional puede expresarse como,

$$H_{rot} = AJ_A^2 + BJ_B^2 + CJ_C^2, \quad (2.47)$$

y específicamente para el caso de un rotor asimétrico quedaría de la siguiente forma,¹²

$$H_{rot} = \frac{1}{2}(A + C)\mathbf{J}^2 + \frac{1}{2}(A - C)(J_A^2 + \kappa J_B^2 - J_C^2), \quad (2.48)$$

donde κ es el parámetro de asimetría de Ray,⁴⁰

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.49)$$

comprendido entre -1 (rotor simétrico prolato) y 1 (rotor simétrico oblato), y los coeficientes A , B y C son las constantes rotacionales.

2.2.1. Constantes rotacionales.

En este Capítulo emplearemos un sistema de ejes que cumplan las condiciones de Eckart.⁴¹ Bajo estas consideraciones se garantiza una óptima separación de la vibración y la rotación, según hemos propuesto en el Hamiltoniano total del sistema. En el Capítulo siguiente haremos una evaluación del empleo de este sistema de ejes y otro basado en el cálculo de los momentos principales de inercia (MIP) usado en trabajos previos del DGF para el trímero de Helio^{24,27} donde se buscaron posibles excitaciones rotacionales del sistema. Similar a como propusieron Ernesti y Hutson,⁴² ya que en nuestro sistema de ejes z se encuentra perpendicular al plano molecular, podemos definir las constantes rotacionales de la siguiente forma,

$$A = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{\mu_{1-23} R^2 \cos^2 \alpha + \mu_{23} r^2 \cos^2 \beta}{\mu_{1-23} R^2 \mu_{23} r^2} \right] \quad (2.50a)$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{\mu_{1-23} R^2 \sin^2 \alpha + \mu_{23} r^2 \sin^2 \beta}{\mu_{1-23} R^2 \mu_{23} r^2 \sin^2 \theta} \right] \quad (2.50b)$$

$$C = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{\mu_{1-23} R^2 + \mu_{23} r^2} \right] \quad (2.50c)$$

siendo μ_{1-23} y μ_{23} , respectivamente, las masas reducidas de los sistemas triatómico y diatómico según las coordenadas de Jacobi ($\{r, R, \theta\}$).

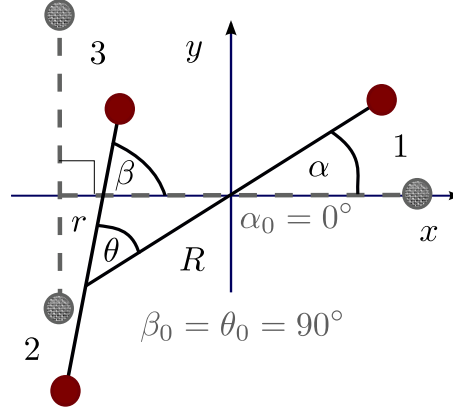


Figura 2.4: Esquema de las coordenadas utilizadas para obtener las constantes rotacionales. Ver texto para más detalles.

Según podemos ver en la **Figura 2.4** el ángulo β está dado por,

$$\beta = \alpha + \theta \quad (2.51)$$

donde, para un sistema triatómico cuya geometría de equilibrio es en forma de **T** ($\theta_0 = 90^\circ$), el ángulo α toma la siguiente expresión

$$\alpha = \arctan\left(\frac{\delta \cos \theta}{1 + \delta \sin \theta}\right). \quad (2.52)$$

tal que,

$$\delta^2 = \frac{\mu_{23} r^2}{\mu_{1-23} R^2} \frac{\mu_{23} r_0^2}{\mu_{1-23} R_0^2} = \left(\frac{\mu_{23}}{\mu_{1-23}} \frac{r}{R} \frac{r_0}{R_0} \right)^2 \quad (2.53)$$

siendo r_0 , R_0 y θ_0 las coordenadas de la geometría de referencia.

Podemos definir la transformación de las coordenadas de pares a coordenadas

de Jacobi ($\{R_1, R_2, R_3\} \rightarrow \{r, R, \theta\}$) como sigue,

$$r = R_1 \quad (2.54a)$$

$$R = \left[\frac{1}{m_2 + m_3} (m_3 R_2^2 + m_2 R_3^2 - \mu_2 R_1^2) \right]^{1/2} \quad (2.54b)$$

$$\cos \theta = \frac{1}{2R_1 R} \left(R_3^2 - R_2^2 + \frac{m_2 - m_3}{m_2 + m_3} R_1^2 \right) \quad (2.54c)$$

2.2.2. La función de onda rovibracional.

Como se mencionó a inicios del Capítulo, podemos expresar la función de onda rovibracional como una combinación de las funciones vibracionales y las funciones rotacionales estándar,

$$|k\rangle \equiv |v; J\Omega M\rangle = \sum_{v, J, \Omega} b_v^{J\Omega} |v\rangle |J\Omega M\rangle \quad (2.55)$$

Los elementos de matriz del Hamiltoniano en la base indicada toman la siguiente forma,¹²

$$\langle k|H|k'\rangle = E_v \delta_{vv'} + \langle k|H_{rot}|k'\rangle \quad (2.56)$$

donde los elementos rotacionales se desarrollan en las bases originales como,

$$\langle k|H_{rot}|k'\rangle = \sum_{jj'} a_j^{(v)} a_{j'}^{(v')} \langle \phi_j; \Omega | H_{rot}^{JM} | \phi_{j'}; \Omega' \rangle. \quad (2.57)$$

Similar al procedimiento aplicado a la ecuación (2.45) para el potencial de tres cuerpos, la ecuación (2.57) se evalúa de la siguiente forma,

$$\langle \phi_{lmn}; \Omega | H_{rot}^{JM} | \phi_{l'm'n'}; \Omega' \rangle \approx \langle \Omega | H_{rot}^{JM}(\mathbf{R}^\dagger) | \Omega' \rangle s_{ll'} s_{mm'} s_{nn'}. \quad (2.58)$$

Podemos expresar la matriz del Hamiltoniano rotacional, diagonal en los números cuanticos J y M , como,^{11,12,43}

$$\begin{aligned} \langle \Omega | H_{rot}^{JM\dagger} | \Omega' \rangle = & \frac{1}{2} (A^\dagger - C^\dagger) D^\dagger \sqrt{f(J, \Omega \pm 1)} \delta_{\Omega \pm 2, \Omega'} + \frac{1}{2} \{ (A^\dagger + C^\dagger) J(J+1) \\ & + (A^\dagger - C^\dagger) [F^\dagger J(J+1) + (G^\dagger - F^\dagger) \Omega^2] \} \delta_{\Omega \Omega'} \end{aligned} \quad (2.59)$$

donde,

$$f(J, \Omega \pm 1) = \frac{1}{4} [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)] [J(J+1) - (\Omega \pm 1)(\Omega \pm 2)] \quad (2.60)$$

y los términos F^\dagger , G^\dagger y D^\dagger , según el tipo de rotor presente y a partir del parámetro de asimetría de Ray, se evalúan con las siguientes expresiones,^{12,43}

ROTOR >	PROLATO	ASIMÉTRICO	OBLATO	
F^\dagger	$\frac{1}{2}(\kappa - 1)$	0	$\frac{1}{2}(\kappa + 1)$	(2.61)
G^\dagger	1	κ	-1	
D^\dagger	$-\frac{1}{2}(\kappa + 1)$	1	$\frac{1}{2}(\kappa - 1)$	

donde podríamos identificar los tipos de rotores usando la siguiente regla,

PRÓXIMO A PROLATO	$\kappa \sim -1$	(2.62)
MUY ASIMÉTRICO	$\kappa \sim 0$	
PRÓXIMO A OBLATO	$\kappa \sim 1$	

Finalmente diagonalizaríamos la matriz \mathbf{H} , de orden $\max\{v\}(2J+1)$, correspondiente al Hamiltoniano total del sistema. Los autovalores y autovectores correspondientes caracterizan a cada estado rovibracional, aun así, debido a la simetría

del sistema, es conocido que no todos estos valores son permitidos. El método DGF no aporta mayor información sobre la simetría del sistema que las permutaciones dependiendo si el sistema se comporta con tres partículas idénticas, dos partículas idénticas o todas las partículas distintas. Sin embargo es posible asignar la simetría de los correspondientes estados del espectro rovibracional tal y como se detalla en la siguiente sección.

2.3. Asignación de simetría.

A pesar de que en algunos métodos basados en DGF, es posible utilizar bases adaptadas a representaciones irreducibles de simetría concreta¹⁸ para resolver el problema vibracional, $J = 0$, en el esquema que hemos utilizado, la simetría total no se impone a priori. Es por ello necesario designar un procedimiento para identificar las simetrías asociadas con cada uno de los $\max\{v\}(2J + 1)$ niveles rovibracionales.

La simetría total de la función de onda de los estados ligados obtenidos con la aproximación DGF puede ser expresada como el producto de las simetrías de una parte rovibracional, $\Gamma_v^{\Omega\ell}$, en la que indicamos su dependencia con los números Ω y ℓ , y de una parte estrictamente rotacional, Γ_R , como

$$\Gamma = \Gamma_v^{\Omega\ell} \times \Gamma_R. \quad (2.63)$$

La simetría total es, para el caso de trímeros homonucleares, una representación irreducible del grupo de inversión-permutación isomorfo D_{3h} .

2.3.1. Simetría de las funciones rotacionales.

Las funciones rotacionales se adaptan a la simetría de la representación irreducible expresadas como una combinación lineal de matrices de rotación de Wigner

$$D_{M\Omega}^{J\Gamma_R}(\alpha, \beta, \gamma) = A_{M\Omega}^{J\Gamma_R} D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) + B_{M\Omega}^{J\Gamma_R} D_{M-\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (2.64)$$

donde α, β, γ son los ángulos de Euler que relacionan los ejes principales de inercia con el sistema asociado al espacio. La manera de obtener las expresiones para los coeficientes $A_{M\Omega}^{J\Gamma_R}$ y $B_{M\Omega}^{J\Gamma_R}$ consiste en aplicar operadores del grupo de simetría a la función $D_{M\Omega}^{J*}$. Por simplicidad, y dado que el grupo C_{3v} es isomorfo al D_{3h} , reduciremos las operaciones al primero, en el que las operaciones de simetría E , $\{\mathcal{P}_{AB}, \mathcal{P}_{BC}, \mathcal{P}_{AC}\}$ y $\{\mathcal{P}_{ABC}, \mathcal{P}_{ABC}^{-1}\}$ de la Tabla 2.2 corresponden a las representaciones E , A_1 y A_2 . Su actuación sobre $D_{M\Omega}^{J*}$, que se muestra en la Tabla 2.2, lleva a la siguiente expresión para los coeficientes de la ecuación (2.64),

$$A_{M\Omega}^{J\Gamma_R} = \begin{cases} \chi^{\Gamma_R}(E) + 2\chi^{\Gamma_R}(C_3), & \Omega \neq 0, \\ \chi^{\Gamma_R}(E) + 2\chi^{\Gamma_R}(C_3) + 3(-1)^J \chi^{\Gamma_R}(C_2), & \Omega = 0, \end{cases} \quad (2.65)$$

$$B_{M\Omega}^{J\Gamma_R} = \begin{cases} 3(-1)^{J-\Omega} \chi^{\Gamma_R}(C_2), & \Omega \neq 0, \\ 0, & \Omega = 0. \end{cases} \quad (2.66)$$

Nótese que para el caso $\Omega = 0$ el coeficiente $B_{M\Omega}^{J\Gamma_R}$ se hace estrictamente nulo, con lo que la expresión de las funciones una vez que los operadores de simetría actúan sobre la función de Wigner se recoge en el correspondiente coeficiente $A_{M\Omega}^{J\Gamma_R}$. En las ecuaciones (2.65) y (2.66) E , C_3 y C_2 son clases del grupo C_{3v} .

La sustitución del caracter χ^{Γ_R} para la correspondiente representación irredu-

Tabla 2.2: Efecto de las operaciones de simetría del grupo de permutaciones sobre las funciones angulares $D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma)$ y $e^{in\phi_\tau}$ de la parte puramente rotacional y la rovi-bracional.

Operador de Simetría \mathcal{O}	$\mathcal{O}D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma)$	$\mathcal{O}e^{in\phi_\tau}$
E	$D_{M\Omega}^{J*}$	$e^{in\phi_\tau}$
\mathcal{P}_{AB}	$(-1)^{J-\Omega}D_{M-\Omega}^{J*}$	$(-1)^n e^{i4n\pi/3} e^{-in\phi_\tau}$
\mathcal{P}_{BC}	$(-1)^{J-\Omega}D_{M-\Omega}^{J*}$	$(-1)^n e^{-in\phi_\tau}$
\mathcal{P}_{AC}	$(-1)^{J-\Omega}D_{M-\Omega}^{J*}$	$(-1)^n e^{-i4n\pi/3} e^{-in\phi_\tau}$
\mathcal{P}_{ABC}	$D_{M\Omega}^{J*}$	$e^{i4n\pi/3} e^{in\phi_\tau}$
\mathcal{P}_{ABC}^{-1}	$D_{M\Omega}^{J*}$	$e^{-i4n\pi/3} e^{in\phi_\tau}$

cible, ver Tabla 2.3, conduce a la conclusión de que Γ_R puede ser solamente A_1 o A_2 , mientras que la representación E no está permitida. Obtendríamos entonces que,

[i.1] para $\Omega = 0$, $\Gamma_R = A_1$ para valores pares de J y $\Gamma_R = A_2$ para valores impares de J , y

[i.2] para $\Omega \neq 0$, son posibles las representaciones A_1 y A_2 de Γ_R .

Tabla 2.3: Tabla de caracteres para el grupo C_{3v} .

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

2.3.2. Simetría de las funciones rovi-bracionales.

Para la parte rovi-bracional procedemos de forma similar, considerando unas funciones adaptadas a la simetría de la forma,

$$f_n^{\Gamma_v^{\Omega\ell}}(\phi_\tau) = A_n^{\Gamma_v^{\Omega\ell}} e^{-in\phi_\tau} + B_n^{\Gamma_v^{\Omega\ell}} e^{in\phi_\tau}, \quad (2.67)$$

siendo ϕ_τ uno de los dos hiperángulos empleados en coordenadas HC. El número cuántico n , definido como

$$n = |\pm 2\ell - \Omega| \quad (2.68)$$

con $\ell \geq 0$ y $\Omega \geq 0$. Esta definición no coincide exactamente con la que se dio en la referencia [33] y vale en este contexto una vez sea definido el signo entre ℓ y Ω . La asignación de la simetría de la parte rovibracional se realiza por tanto en términos del correspondiente valor del momento angular vibracional ℓ . Como este número cuántico no existe en la base DGF, su asignación a los estados ligados obtenidos con este método se realiza simplemente por comparación con el espectro, para $J = 0$, resultante de un cálculo exacto basado en coordenadas hipersféricas (HC, del inglés *Hyperspherical Coordinate*).^{44–46} La aplicación de los operadores de simetría lleva a la siguiente expresión para los coeficientes $A_n^{\Gamma_v^{\Omega l}}$ y $B_n^{\Gamma_v^{\Omega l}}$:

$$A_n^{\Gamma_v^{\Omega l}} = \chi^{\Gamma_v^{\Omega l}}(E) + \chi^{\Gamma_v^{\Omega l}}(C_3) 2 \cos \frac{4\pi}{3} n, \quad (2.69)$$

$$B_n^{\Gamma_v^{\Omega l}} = \chi^{\Gamma_v^{\Omega l}}(C_2) \left(1 + 2 \cos \frac{2\pi}{3} n \right). \quad (2.70)$$

donde hemos hecho uso de la relación $2 \cos x = e^{-ix} + e^{ix}$.

Como en las ecs. (2.65) y (2.66), la sustitución de los correspondientes valores de los caracteres $\chi^{\Gamma_v^{\Omega l}}$ nos permite establecer las dependencias de $\Gamma_v^{\Omega l}$ con los valores de n como siguen,

[ii.1] para $n = 0$, se encuentra que $\Gamma_v^{\Omega l} = A_1$;

[ii.2] para n múltiplo de 3, $\Gamma_v^{\Omega l}$ puede ser expresado como una combinación lineal de A_1 y A_2 ; y finalmente

[ii.3] para n no múltiplo de 3, $\Gamma_v^{\Omega l} = E$.

El procedimiento aquí propuesto requiere pues la determinación de los valores de (ℓ, Ω) para cada estado rovibracional. Además de la asignación a las correspondientes representaciones irreducibles A_1 , A_2 y E , se etiqueta a los diferentes estados como ' o ' ' dependiendo de si Ω es par o impar, respectivamente. Esta última asignación se hubiera obtenido de forma directa de haber estudiado la actuación de los operadores de simetría bajo el grupo D_{3h} y no como se ha hecho aquí, por simplificar, bajo el C_{3v} . Por último, y para resolver aquellas situaciones en las que, debido al término $\pm 2\ell$ en la definición de n , se obtengan dos valores de n con el mismo par $\ell \neq 0$, $\Omega \neq 0$, se asignará el valr de n más bajo al nivel de menor energía.

2.4. El método de las coordenadas Hiperesféricas.

Además de los cálculos realizados con el método basado en el uso de DGF ya discutido en secciones previas, se ha utilizado un método exacto para el cálculo de los estados rovibracionales. Se trata del método HC de Pack y Parker,⁴⁷ estrechamente relacionado con el descrito por Smith y colaboradores^{48,49} y Johnson.^{50,51} La selección del sistema fijo a la molécula corresponde a un sistema donde el eje z es perpendicular al plano molecular, y este es relacionado con el sistema fijo en el espacio a través de los ángulos de Euler (α, β, γ) . Las tres coordenadas internas, ρ , θ y ϕ_τ , se pueden obtener a partir de las coordenadas de Jacobi, r_τ , R_τ y Θ_τ ,⁴⁴ donde el índice τ identifica la elección átomo–diátomo hecha para definir las coordenadas de Jacobi. El método ha sido previamente usado para calcular los niveles rovibracionales del H_3^+ ^{45,46,52} y sólo se describen los detalles principales a continuación.

La expresión del Hamiltoniano total en estas coordenadas puede encontrarse en otros lugares,^{45,47} por lo tanto no lo discutiremos detalladamente en la presente tesis. El operador de energía cinética consiste en la suma $T = T_\rho + T_h + T_r + T_c$, donde T_ρ es el término que depende exclusivamente de la coordenada ρ ; T_h describe el movimiento en la “hiperesfera” definida para un valor dado de ρ por las coordenadas θ y ϕ_τ ; y los dos términos restantes $T_r + T_c$ son aquellos que incluyen explícitamente la dependencia con el momento angular total. En particular, estos últimos términos pueden escribirse como

$$T_r = \frac{\hat{J}_x^2}{\mu\rho^2(1-\sin\theta)} + \frac{\hat{J}_y^2}{\mu\rho^2(1+\sin\theta)} + \frac{\hat{J}_z^2}{2\mu\rho^2\sin^2\theta}, \quad (2.71)$$

$$T_c = -\frac{i\hbar}{\mu\rho^2} \frac{\cos\theta}{\sin^2\theta} \hat{J}_z \frac{\partial}{\partial\phi_\tau}. \quad (2.72)$$

Los autoestados del Hamiltoniano total pueden desarrollarse como

$$\Phi_k^{JM} = \frac{4}{\rho^{5/2}} \sum_{vmn\Omega} C_{vmn\Omega}^{JMk} W_{\Omega n}^{JM}(\alpha, \beta, \gamma, \phi_\tau) F_m^{J\Omega n}(\theta) \varphi_v(\rho) \quad (2.73)$$

donde las funciones angulares $W_{\Omega n}^{JM}$ tienen la forma,

$$W_{\Omega n}^{JM}(\alpha, \beta, \gamma, \phi_\tau) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \frac{e^{in\phi_\tau}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (2.74)$$

siendo $D_{M\Omega}^{J*}$ las matrices de rotación de Wigner.⁵³ En la ecuación (2.73) las funciones $F_m^{J\Omega n}(\theta)$ satisfacen

$$\left\{ \frac{-4}{\sin(2\theta)} \frac{d}{d\theta} \sin(2\theta) \frac{d}{d\theta} + \frac{n^2 + 2n\Omega + \Omega^2}{\sin^2\theta} + \frac{2J(J+1) - 2\Omega^2}{\cos^2\theta} - \mathcal{K}(\mathcal{K} + 4) \right\} F_m^{J\Omega n}(\theta) = 0 \quad (2.75)$$

con $\mathcal{K} = 4m + 2a + 2b$, donde $a = |n + \Omega|/2$ y $b = \sqrt{[J(J+1) - \Omega^2]/2}$. Las funciones $F_m^{J\Omega n}(\theta)$ no son autoestados del *gran momento angular total* como los armónicos hiperesféricos⁵⁴ usados en la referencia [33], pero están bien adaptadas para describir las soluciones exactas como ya quedó demostrado anteriormente para el H_3^+ .^{45,46,52} La ventaja de estas funciones es que producen una representación diagonal de los elementos de matriz del potencial en las componentes de helicidad.

Las funciones $\varphi_v(\rho)$ que aparecen en la ecuación (2.73) son las soluciones numéricas de la ecuación diferencial unidimensional siguiente

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + V_{ref}(\rho) - E_v \right\} \varphi_v(\rho) = 0, \quad (2.76)$$

donde en este caso $V_{ref} \equiv V(\rho, \theta = 0, \phi_\tau = 0)$. La ecuación (2.76) se resuelve numéricamente en una gran malla de valores equidistantes de ρ .

El grupo de permutación S_3 de tres partículas idénticas más la inversión de las coordenadas espaciales forman un grupo isomorfo con el D_{3h} . Las coordenadas hiperesféricas son particularmente adecuadas para el tratamiento de la simetría en sistemas triatómicos con tres partículas idénticas, una característica que reduce significativamente el tamaño de las matrices del Hamiltoniano para una representación irreducible dada. Para este propósito las funciones adaptadas a la simetría que pertenecen a cada IR del grupo D_{3h} se construyen como combinaciones lineales de las funciones primitivas mostradas en la ecuación (2.74) como es explicado en la referencia [45].

Los números cuánticos válidos asociados con cada autoestado son el momento angular total, J , y la simetría, caracterizada por la representación irreducible Γ del grupo D_{3h} . Tradicionalmente, varios números cuánticos aproximados son usados

para la clasificación de los autoestados:⁵⁵ (v_1, v_2^ℓ) , G y U . Aquí v_1 y v_2 corresponden a las vibraciones simétrica y antisimétrica mientras el índice ℓ , comúnmente asociado al momento angular vibracional, corresponde a la flexión. Dado que en el presente tratamiento las funciones $\varphi_v(\rho)$ provienen de una prediagonalización de la elongación simétrica para los valores de θ y ϕ_τ en el equilibrio, v_1 corresponde al v dominante en la expansión de la ecuación (2.73). La elongación simétrica, asociada con la coordenada θ , es analizado por la comparación de todos los autoestados con las soluciones unidimensionales del problema para ρ^{eq} , ϕ_τ^{eq} y $J = 0$. El valor ℓ es asociado con la variable ϕ_τ y es obtenido como

$$\ell = |\Omega_{max} + n_{max}|/2, \quad (2.77)$$

a partir de los valores dominantes de n y Ω , n_{max} y Ω_{max} respectivamente, en la expansión de la ecuación (2.73). De forma similar, el número G es también obtenido a partir de n_{max} y Ω_{max} como $G = |n_{max} + 3\Omega_{max}|/2$. Finalmente, U es igual al valor absoluto de ℓ y su signo permite distinguir entre las componentes A_1 y A_2 . Ya que estamos usando funciones adaptadas a la simetría, la última etiqueta no es requerida para especificar el carácter de los estados, y sólo etiquetaremos los estados por (v_1, v_2^ℓ) , J , G , Γ .

En este trabajo hemos calculado, también, las funciones de densidad de probabilidad radial por medio de la aproximación HC. En particular, las funciones de probabilidad en términos de las coordenadas ρ y θ son definidas simplemente como

$$\mathcal{D}_k^J(\rho, \theta) = \int d\chi d\phi_\tau |\Phi_k^{JM}(\rho, \alpha, \beta, \gamma, \phi_\tau, \theta)|^2, \quad (2.78)$$

siendo $d\chi = d\alpha d\beta d\gamma$ y Φ_k^{JM} la función de onda total de la ecuación (2.73).

Las distribuciones en las coordenadas angulares ϕ_τ y θ con los mismos números

cuánticos internos pero diferentes valores de J y Ω pueden diferir sustancialmente. Si definimos $\phi_{\pm} = (\gamma \pm \phi_{\tau})/2$, las funciones angulares de la ecuación (2.74) pueden ser escritas como

$$W_{\Omega,n}^{JM}(\alpha, \beta, \gamma, \phi_{\tau}) = b_J e^{iM\alpha} d_{M\Omega}^J(\beta) e^{i\Omega_+\phi_+} e^{i\Omega_-\phi_-}, \quad (2.79)$$

donde $\Omega_{\pm} = \Omega \pm n$ y $b_J = \sqrt{(2J+1)/(16\pi^3)}$. Así pues, podemos considerar la siguiente función de onda reducida para obtener una mejor comprensión de la estructura general de los correspondientes estados ligados

$$\bar{\Phi}_k^J(\theta, \phi_+) \sim \sum_{mn\Omega} C_{v_0mn\Omega}^{Jk} b_J e^{i\Omega_+\phi_+} F_m^{J\Omega n}(\theta) \varphi_{v_0}(\rho_0), \quad (2.80)$$

donde hemos elegido las proyecciones sobre las funciones bases $v = v_0$ con las contribuciones mayores. La coordenada radial ρ ha sido fijada a un valor constante ρ_0 y la dependencia en las coordenadas α , β y ϕ_- han sido despreciadas. La parte real de esta función reducida $\bar{\Phi}$ es definida como la función $\Xi_k^J(\theta, \phi_+)$,

$$\Xi_k^J(\theta, \phi_+) = \text{Re} [\bar{\Phi}_k^J(\theta, \phi_+)] \quad (2.81)$$

la cual puede representarse en función de las coordenadas $x = \tan \frac{\theta}{2} \cos \phi_+$ y $y = \tan \frac{\theta}{2} \sin \phi_+$. La función de onda se expresa así en términos del número cuántico ℓ según la suma $\Omega + n$. La selección de la componente que le da la máxima contribución de los números cuánticos v y Ω en el desarrollo de la ecuación (2.73) permite hacer hincapié en la estructura nodal de la función de onda que podría quedar sino oscurecida por la integración de la propia función de onda total como se definió en la ecuación (2.78).

2.5. Resultados.

En este trabajo hemos calculado el espectro rovibracional del trímero de Argón, $J \geq 0$, así como sus constantes rotacionales, A, B, C , empleando un potencial semiempírico de pares Ar–Ar³⁴ y un potencial *ab initio* desarrollado recientemente³³ para describir las interacciones de tres cuerpos. Para el desarrollo del método DGF, hemos usado 23 DGFs, donde la primera se encuentra centrada en 3.28 Å y posteriormente equiespaciadas cada 0.12 Å, generando unas 12167 funciones ϕ_j (ver ecuación (2.9)), donde a_0 expresa las distancias interatómicas en bohr.

En la expansión de la función de onda total dada en la ecuación (2.73) empleada en el cálculo HC hemos considerado $v = 0, \dots, 15$, $k = 0, \dots, 20$, $n = -36, \dots, 36$ y todas las posibles proyecciones de Ω . La ecuación (2.76) se resuelve numéricamente en una malla de 2048 puntos equidistantes en el intervalo $3 < \rho < 16$ Å. Las correspondientes integrales involucradas en la matriz del Hamiltoniano son evaluadas numéricamente. Una integración trapezoidal es usada para ρ , mientras la integral en θ es llevado a cabo por medio de cuadraturas de Gauss–Legendre con un gran número de puntos (≈ 300).

El número total de funciones de base usadas en el cálculo HC es usualmente bastante grande para valores grandes del momento angular total J . Como un ejemplo, para $J = 20$ y la representación totalmente simétrica $\Gamma = A'_1$, el número de funciones es 43155. Estos tamaños son demasiados grandes como para diagonalizar la correspondiente matriz usando métodos variacionales estandar. En su lugar, se utiliza un procedimiento iterativo basado en el algoritmo de Lanczos⁵⁶ en dos pasos. Los autovalores son obtenidos con un procedimiento de Lanczos no ortogonal siguiendo el método de Cullum y Willoughby.⁵⁷ Los autoestados son entonces

obtenidos iterativamente usando el método de gradientes conjugados^{58,59} en una forma muy eficiente. Típicamente, entre 10000 y 50000 iteraciones son usadas para obtener los autovalores dependiendo del tamaño de las matrices del Hamiltoniano. Para los autovectores, sin embargo, el número de iteraciones también depende de la densidad del espectro, siendo del mismo orden.

2.5.1. El caso vibracional: $J = 0$.

Las predicciones para los niveles de energía a $J = 0$ obtenidos con el método DGF son comparados en la **Tabla 2.4** con los resultados exactos del cálculo HC. La comparación esta hecha para las tres representaciones irreducibles posibles con momento angular total nulo: A'_1 , E' y A'_2 . El acuerdo entre los resultados del DGF y el HC son apreciablemente buenos. Esto hace posible asociar los valores de los números (v_1, v_2^ℓ) con la notación empleada en el esquema DGF para clasificar los estados vibracionales. En particular, podemos asignar los números cuánticos ℓ a los diferentes estados v : $v = 1, 4, 5, 10$ y 13 corresponden a $\ell = 0$; $v = 2 - 3, 8 - 9$ y $11 - 12$ tienen $\ell = 1$; $v = 6 - 7$ corresponde a $\ell = 2$ y $v = 14$ es asignado a $\ell = 3$. Con estos valores de ℓ y una única posibilidad para Ω a $J = 0$, $\Omega = 0$, tenemos que $n = 2\ell$. El primer paso es la identificación, en base a los valores de n , de los caracteres de simetría rovibracional de los estados $(v; \Omega = 0)$. De acuerdo con lo planteado en la **Sección 2.3** podemos concluir, como mostramos en la **Tabla 2.4**, que:

[i] los estados con $\ell = 0$ presentan $\Gamma_v^{\Omega\ell} = A_1$;

[ii] los estados con $\ell = 1$ y 2 , y por tanto, con n no múltiplo de 3 , toman $\Gamma_v^{\Omega\ell} = E$
y,

[iii] el único caso con $\ell = 3$, el estado $(v = 14; \Omega = 0)$, presenta $\Gamma_v^{\Omega\ell}$ como una combinación lineal de A_1 y A_2 .

Tabla 2.4: Energías de los estados ligados, dadas en cm^{-1} , del agregado de Ar_3 con momento angular total nulo, $J = 0$, obtenidas por medio de cálculos HC y DGF para los bloques de simetría A'_1 , E' y A'_2 . Los estados HC son etiquetados por los números cuánticos (v_1, v_2^ℓ) , con Ω (no mostrada aquí) idéntica a los correspondientes valores del cálculo DGF. El índice v y el número cuántico Ω para los estados DGF están en la cuarta y quinta columna respectivamente. Las correspondientes simetrías rovibracionales, $\Gamma_v^{\Omega\ell}$, y rotacionales, Γ_R , son dadas en la sexta y séptima columna respectivamente.

Γ	HC		DGF				
	(v_1, v_2^ℓ)	E	v	Ω	$\Gamma_v^{\Omega\ell}$	Γ_R	E
A'_1	(0,0 ⁰)	-252.23	1	0	A_1	A_1	-252.23
	(1,0 ⁰)	-221.79	4	0	A_1	A_1	-221.79
	(0,2 ⁰)	-209.48	5	0	A_1	A_1	-209.48
	(2,0 ⁰)	-195.97	10	0	A_1	A_1	-195.98
	(2,1 ⁰)	-191.29	13	0	A_1	A_1	-191.28
E'	(0,1 ¹)	-229.78	2,3	0	E	A_1	-229.79
	(0,2 ²)	-209.32	6,7	0	E	A_1	-209.33
	(1,1 ¹)	-202.58	8,9	0	E	A_1	-202.58
	(0,3 ¹)	-193.21	11,12	0	E	A_1	-193.22
A'_2	(0,3 ³)	-187.76	14	0	A_1/A_2 ^a	A_1	-187.76

^aLa asignación de la simetría rovibracional $\Gamma_v^{\Omega\ell}$ para este caso es discutida en el texto.

Siguiendo un orden, para asignar la simetría total, podemos recordar de la **Sección 2.3**, que la única posibilidad de Γ_R para el presente caso, $J = 0$, $\Omega = 0$, es A'_1 , el cual conduce a $\Gamma = \Gamma_v^{\Omega\ell} \times A'_1 = \Gamma_v^{\Omega\ell}$ y por lo tanto: $\Gamma = A'_1$ para los casos $\ell = 0$ y $\Gamma = E'$ para $\ell = 1, 2$. La asignación de simetría para el caso de $\ell = 3$ no es, en principio, tan sencilla como las situaciones anteriores. La incertidumbre de $\Gamma_v^{\Omega\ell}$ se traslada a la simetría total y por eso, Γ puede también ser o A'_1 o A'_2 . Sin embargo, hay circunstancias adicionales que nos permiten distinguir el carácter de simetría exacto al cual pertenece el estado $(v = 14; \Omega = 0)$. Curiosamente este es

el único estado vibracional, dentro del intervalo de energía que hemos considerado ($\lesssim -185 \text{ cm}^{-1}$), que puede ser obtenido exclusivamente con la base dada en la ecuación (2.9) haciendo $i = 3$, con la que se describe el sistema para tres partículas diferentes. Los estados $(v = 1, 4, 5, 10, 13; \Omega = 0)$, por el contrario, son los únicos niveles en el espectro que pueden ser obtenidos usando una base en la cual las tres partículas son tratadas como idénticas (ver ecuación (2.9) con $i = 1$). Esto es por lo tanto consistente con la asignación del bloque A'_1 decidida por medio del análisis de los correspondientes valores de n y ℓ .

Alternativamente cuando la base empleada en el cálculo DGF corresponde a un sistema de tres cuerpos con dos partículas idénticas (ver ecuación (2.9) con $i = 2$), el espectro se completa, junto a los mencionados estados de simetría total, con los estados ligados $(v = 2, 6, 8, 11; \Omega = 0)$. Debido al hecho de que el nivel $(v = 14; \Omega = 0)$ se obtiene excepcionalmente tratando el sistema como tres partículas diferentes (ver ecuación (2.9) con $i = 3$), la asignación final para éste podría ser perfectamente la representación irreducible A'_2 . Dado que $\Gamma_R = A'_1$, $\Gamma_v^{\Omega\ell}$ está entonces forzado a ser A_2 .

La correspondencia entre el espectro obtenido para $J = 0$ por medio de los cálculos DGF y HC mostrados en la **Tabla 2.4** es también consistente en los casos de aquellos estados que pertenecen a la representación E' . En los resultados DGF, los estados ligados $v = 2 - 3$, $6 - 7$, $8 - 9$ y $11 - 12$ aparecen casi completamente como pares degenerados, respectivamente. Como ya se ha dicho, se encuentra que uno de los estados de estos pares degenerados es obtenido en el cálculo realizado con la base en la cual dos partículas del sistema son tratadas como idénticas (ecuación (2.9) con $i = 2$). Si se emplean las funciones de base de la ecuación (2.9) con $i = 3$ uno obtiene la degeneración esperada para los estados pertenecientes al caso de

simetrías E' .

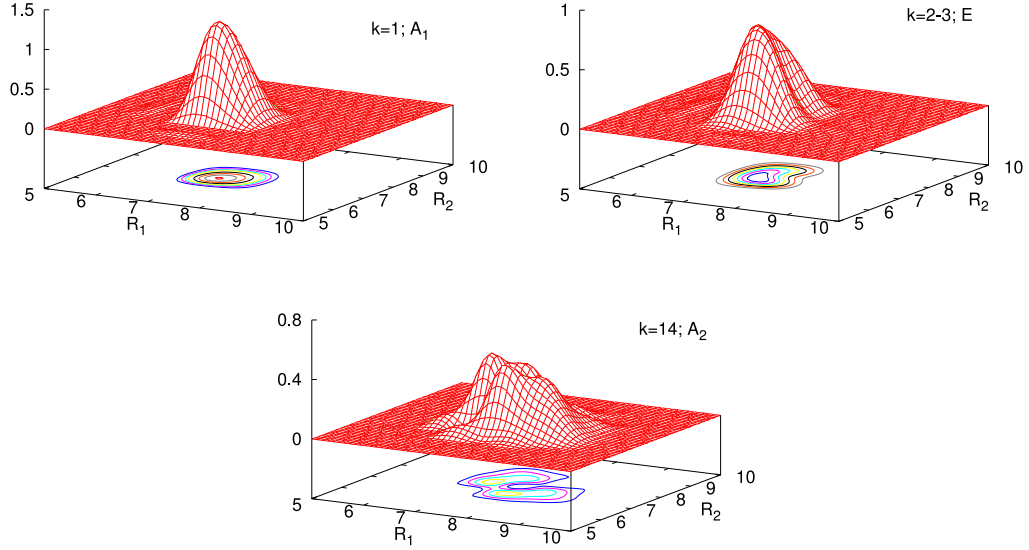


Figura 2.5: Densidades de probabilidad radial para los primeros niveles vibracionales de cada una de las simetrías. Las unidades de las distancias son a_0 y las de las densidades de probabilidad a_0^{-1} . ($1 a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$)

En la Figura 2.5, se han representado las funciones de densidad de probabilidad radiales para el primer estado vibracional de cada una de las tres representaciones irreducibles A_1 , E y A_2 en las coordenadas R_1 y R_2 , obtenidas mediante integración en la coordenada R_3 del módulo al cuadrado de la función de onda total mostrada en la ecuación (2.8). Una representación similar se mostró en la ref. [20], aunque en dicho trabajo las densidades de probabilidad correspondían exclusivamente al caso totalmente simétrico de la representación A_1 . Para los tres ejemplos seleccionados aquí se observa una fuerte localización espacial, con máximos alrededor de $7 a_0$ ($\approx 3.70 \text{ \AA}$). Sólo la densidad del estado $v = 14$ parece extenderse hasta $9 a_0$ ($\approx 4.76 \text{ \AA}$) en ambas coordenadas radiales.

Una visión de la extensión radial y angular de los estados ligados del Ar_3 pueden ser obtenidas con la densidad de probabilidad $\mathcal{D}_k^{J=0}(\rho, \theta)$ definida en la ecuación

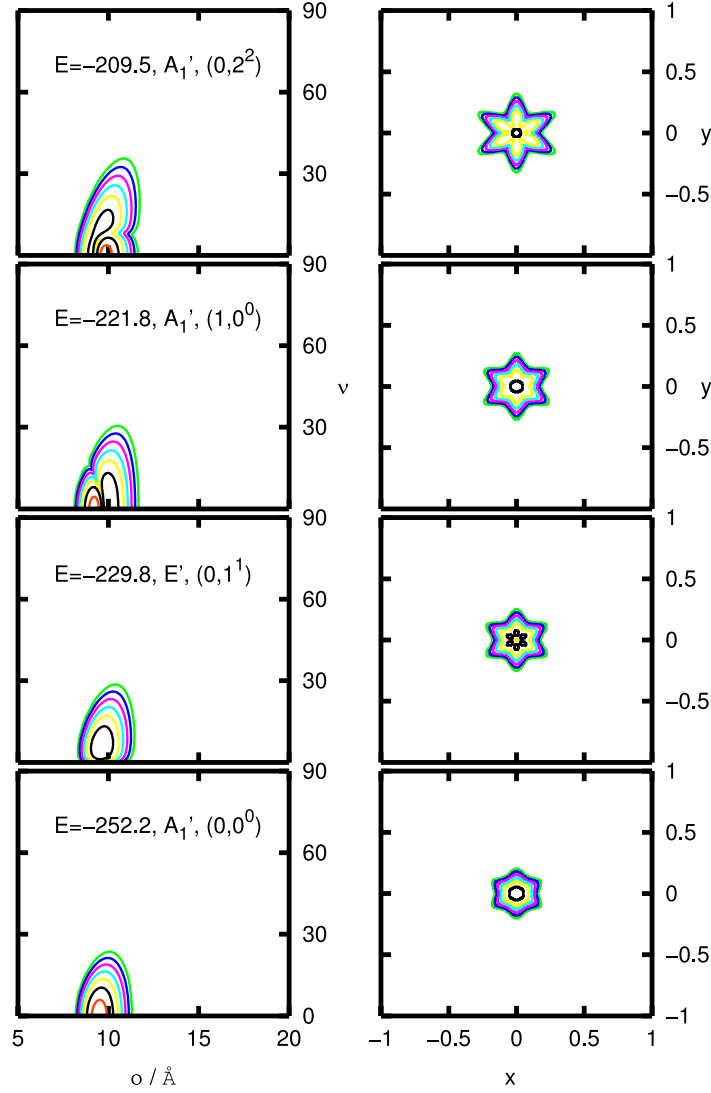


Figura 2.6: Funciones de densidad de probabilidad $\mathcal{D}_k^J(\rho, \theta)$ definida en la ecuación (2.78) (paneles de la izquierda) y las funciones Ξ_k^J definidas en la ecuación (2.81) (paneles de la derecha) para los cuatro primeros estados ligados del Ar_3 , $(0, 0^0)$, $(0, 1^1)$, $(1, 0^0)$ y $(0, 2^2)$ respectivamente, para $J = 0$ de la **Tabla 2.4**.

(2.78). En particular, las funciones de densidad para los cuatro primeros estados mostrados en la **Tabla 2.4** (aquellos identificados con los números cuánticos $(0, 0^0)$, $(0, 1^1)$, $(1, 0^0)$ y $(0, 2^0)$ en el cálculo HC y con los índices $v = 1, 2 - 3, 4$ y 5 en el cálculo DGF) obtenidos con el potencial desarrollado por Karlický *et al.*,³³ son

mostrados en el panel izquierdo de la **Figura 2.6**. En todos los casos, las funciones $\mathcal{D}_k^{J=0}(\rho, \theta)$ exhiben un máximo alrededor $\rho \sim 10 \text{ \AA}$ y se extienden a lo largo de la coordenada θ (hasta $\sim 30^\circ$ en el caso del estado ligado $(0, 2^2)$). También hay que notar la aparición del primer nodo en la dirección ρ para el caso del estado $(1, 0^0)$, el primer nivel con excitaciones en el número cuántico v_1 . Las excitaciones de los otros dos números cuánticos, v_2 y ℓ , son, sin embargo, más difíciles de analizar en términos de las coordenadas ρ y θ usadas en la definición de las funciones de densidad de probabilidad $\mathcal{D}_k^{J=0}$. Así, aunque algunas distorsiones con respecto al estado básico son apreciables para el estado $(0, 2^2)$, el posible nodo en $\theta \approx 0$ sólo parece sugerirse en la función de densidad de $(0, 1^1)$.

De forma análoga, en los paneles de la derecha de la **Figura 2.6**, mostramos la función $\Xi_k^{J=0}$ definida en la ecuación (2.81) para los mismos estados ligados. La estructura en las coordenadas x y y definidas en la **Sección 2.4** se asemeja a una estrella en la figura. El patrón interno observado en la vecindad del origen, sin embargo, parece mostrar cierta dependencia en el valor preciso del número cuántico ℓ . Así, las figuras para $(0, 0^0)$ y $(1, 0^0)$, (respectivamente el primero y tercer panel desde abajo en la derecha de la figura), presenta algunas similitudes. Nos referiremos a esta función después cuando analicemos las correspondientes funciones de densidad para $J > 0$.

2.5.2. El sistema rotando: $J > 0$.

Una vez han sido asignados los números cuánticos ℓ a los estados ligados para momento angular total nulo, procedemos al cálculo del espectro rovibracional para $J > 0$. Para la asignación de los caracteres de simetría de los estados rotacionales del DGF aplicaremos el método propuesto en la **Sección 2.3**. De este modo los

niveles de energía obtenidos y la simetría asignada se compararán con los resultados de los cálculos exactos HC, en los que cada simetría es tratada individualmente en bloques separados.

Los resultados del cálculo para $J = 1$ son mostrados en la **Tabla 2.5**. Para la asignación de la simetría total hay que tener en cuenta los dos posibles valores de Ω para $J = 1$ en combinación con el hecho de que para dicho momento angular total $\Gamma_R = A_2$ para $\Omega = 0$ y $\Gamma_R = A_1/A_2$ para $\Omega = 1$. Describamos el procedimiento completo con un poco de detalle, como un ejemplo ilustrativo, caso por caso. Como en el problema puramente vibracional, empezamos por calcular los valores de n para los diferentes estados ligados.

Primeramente consideremos $\Omega = 0$. Para este caso, $\Gamma_R = A'_2$ el cual, dependiendo del valor de ℓ , conduce a las siguientes posibilidades:

- [i] $\ell = 0$ conlleva $n = 0$ y $\Gamma_v^{\Omega\ell} = A_1$. Obteniendo $\Gamma = A_1 \times A'_2 = A'_2$. Éste es el caso de los estados $(v = 1, 4, 5, 10, 13; \Omega = 0)$;
- [ii] $\ell = 1, 2$ conlleva $n = 2$ y $n = 4$, respectivamente, lo que quiere decir que en ambos casos $\Gamma_v^{\Omega\ell} = E$. De ahí que $\Gamma = E \times A'_2 = E'$. Ésta es la asignación para los estados $(v = 2 - 3, 8 - 9, 11 - 12; \Omega = 0)$ y $(v = 6 - 7; \Omega = 0)$, respectivamente;
- [iii] $\ell = 3$, el cual corresponde a $(v = 14; \Omega = 0)$, conlleva $n = 6$. Como se discutió en el caso $J = 0$, la ambigüedad en relación a la simetría rovibracional es solucionada exigiendo que $\Gamma_v^{\Omega\ell} = A_2$ y por lo tanto $\Gamma = A_2 \times A'_2 = A'_1$.

En segunda consideración veamos el caso en el cual $\Omega = 1$. Como fue discutido en el capítulo anterior, para $J = 1, \Omega = 1$, encontramos que $\Gamma_R = A''_1/A''_2$. Entonces, dependiendo de los valores de ℓ la simetría total se define como:

Tabla 2.5: Similar a la Tabla 2.4 para $J = 1$. Las energías están dadas en cm^{-1} .

Γ	HC		DGF				
	(v_1, v_2^l)	E	v	Ω	Γ_v^{Ω}	Γ_R	E
A_1'	$(0, 3^3)$	-187.65	14	0	A_2^{a}	A_2	-187.65
A_1''	$(0, 1^1)$	-229.64	2,3	1	A_1/A_2	A_1/A_2	-229.70
	$(0, 2^2)$	-209.30	6,7	1	A_1/A_2	A_1/A_2	-209.25
	$(1, 1^1)$	-202.49	8,9	1	A_1/A_2	A_1/A_2	-202.50
	$(0, 3^1)$	-193.11	11,12	1	A_1/A_2	A_1/A_2	-193.13
E'	$(0, 1^1)$	-229.66	2,3	0	E	A_2	-229.67
	$(0, 2^2)$	-209.21	6,7	0	E	A_2	-209.22
	$(1, 1^1)$	-202.47	8,9	0	E	A_2	-202.47
	$(0, 3^1)$	-193.10	11,12	0	E	A_2	-193.11
E''	$(0, 0^0)$	-252.15	1	1	E	A_1/A_2	-252.15
	$(0, 1^1)^{\text{b}}$	-229.74	2,3	1	E	A_1/A_2	-229.71
	$(1, 0^0)$	-221.71	4	1	E	A_1/A_2	-221.71
	$(0, 2^0)$	-209.39	5	1	E	A_1/A_2	-209.39
	$(0, 2^2)$	-209.18	6,7	1	E	A_1/A_2	-209.25
	$(1, 1^1)$	-202.51	8,9	1	E	A_1/A_2	-202.50
	$(2, 0^0)$	-195.89	10	1	E	A_1/A_2	-195.80
	$(0, 3^1)$	-193.04	11,12	1	E	A_1/A_2	-193.14
	$(2, 1^0)$	-191.21	13	1	E	A_1/A_2	-191.20
	$(0, 3^3)$	-187.68	14	1	E	A_1/A_2	-187.68
A_2'	$(0, 0^0)$	-252.12	1	0	A_1	A_2	-252.12
	$(1, 0^0)$	-221.68	4	0	A_1	A_2	-221.68
	$(0, 2^0)$	-209.36	5	0	A_1	A_2	-209.37
	$(2, 0^0)$	-195.87	10	0	A_1	A_2	-195.87
	$(2, 1^0)$	-191.18	13	0	A_1	A_2	-191.17
A_2''	$(0, 1^1)$	-229.64	2,3	1	A_1/A_2	A_1/A_2	-229.70
	$(0, 2^2)$	-209.31	6,7	1	A_1/A_2	A_1/A_2	-209.25
	$(1, 1^1)$	-202.49	8,9	1	A_1/A_2	A_1/A_2	-202.50
	$(0, 3^1)$	-193.13	11,12	1	A_1/A_2	A_1/A_2	-193.13

^aLa simetría rovibracional para este estado fue asignada en el caso de $J = 0$ (ver el texto para más detalles). ^bPara este estado $\Omega = -1$ en el cálculo HC.

- [i] $\ell = 0$ conduce a $n = 1$ y entonces $\Gamma_v^{\Omega\ell} = E$ lo cual fuerza $\Gamma = E''$. De modo que se espera un par degenerado en esta simetría para los estados rovibracionales $(v = 1, 4, 5, 10, 13; \Omega = 1)$;
- [ii] $\ell = 1$ conlleva a dos posibilidades: $n = 1$, el cual corresponde inmediatamente al caso anterior, y $n = 3$. Para el primer valor de n , la incertidumbre observada en Γ_R es también encontrada para $\Gamma_v^{\Omega\ell}$ la cual puede ser o A_1 o A_2 . En esencia, las posibles combinaciones $\Gamma_v^{\Omega\ell} \times \Gamma_R$ produce a la vez un estado con $\Gamma = A_1''$ y una pareja degenerada perteneciente a $\Gamma = A_2''$. El camino para identificar que energía corresponde al par degenerado $A_1'' - A_2''$ ($n = 3$) y cual a E'' ($n = 1$) para los estados $(v = 2 - 3, 8 - 9, 11 - 12; \Omega = 1)$ es invocar la regla mencionada en la **sección 2.3**, la cual establece que el valor más bajo de n (en este caso $n = 1$) corresponde a la energía más negativa.
- [iii] $\ell = 2$, encontrado solamente para los estados $(v = 6 - 7; \Omega = 1)$, conduce a $n = 3$ y $n = 5$. Como en el caso de $\ell = 1$, el primer valor de n produce un par degenerado de estados ligados con simetría A_1'' y A_2'' , respectivamente. Para $n = 5$, $\Gamma_v^{\Omega\ell} = E$ y por lo tanto tendremos otra degeneración en un par de estados ligados con $\Gamma = E''$. En este caso, sin embargo, la energía asociada es más grande que para el par con $n = 3$;
- [iv] $\ell = 3$ conduce a $n = 5$ y $n = 7$ queriendo decir esto que los estados $(v = 14; \Omega = 1)$ pertenecen a la simetría $\Gamma = E''$.

La **Tabla 2.5** muestra el análisis de las propiedades de simetría de los estados rovibracionales para $J = 1$. En ésta se incluyen los casos de $\Omega = 0$ y $\Omega = 1$ para todos los estados vibracionales mostrados en la **Tabla 2.4** para $J = 0$. Las energías más elevadas en la **Tabla 2.5** son de $\sim -187 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a los estados

rovibracionales ($v = 14; \Omega = 0$) y ($v = 14; \Omega = 1$). Siendo el primero, el primer estado perteneciente al bloque de simetría A'_1 .

El acuerdo alcanzado entre el cálculo exacto y la predicción estimada con la aproximación DGF es notable. Además de la capacidad del método para discriminar la simetría de los estados rovibracionales, la comparación con los valores precisos de las energías exactas revela que el tratamiento basado en el uso de estados vibracionales $J = 0$ para calcular el espectro a $J = 1$ proporciona buenos resultados.

Tabla 2.6: Similar a las **Tablas 2.4 y 2.5** para la representación irreducible A_1 a $J = 6$. Las energías están dadas en cm^{-1} .

Γ	HC		DGF				
	(v_1, v_2)	E	v	Ω	$\Gamma_v^{\Omega\ell}$	Γ_R	E
A'_1	(0,0 ⁰)	-250.85	1	6	A_1/A_2	A_1/A_2	-250.85
	(0,0 ⁰)	-249.80	1	0	A_1	A_1	-249.80
	(0,1 ¹)	-227.68	2,3	4	A_1/A_2	A_1/A_2	-227.86
	(0,1 ¹)	-227.56	2,3	2	A_1	A_1/A_2	-227.54
	(1,0 ⁰)	-220.46	4	6	A_1/A_2	A_1/A_2	-220.46
	(1,0 ⁰)	-219.43	4	0	A_1	A_1	-219.40
	(0,2 ⁰)	-208.17	5	6	A_1/A_2	A_1/A_2	-208.17
	(0,2 ²)	-207.69	6,7	4	A_1/A_2	A_1/A_2	-207.46
	(0,2 ⁰)	-207.22	5	0	A_1	A_1	-207.05
	(0,2 ²)	-206.84	6,7	2	A_1/A_2	A_1/A_2	-207.08
A''_1	(0,0 ⁰)	-250.06	1	3	A_1/A_2	A_1/A_2	-250.06
	(0,1 ¹)	-228.35	2,3	5	A_1/A_2	A_1/A_2	-228.12
	(0,1 ¹)	-227.43	2,3	1	A_1/A_2	A_1/A_2	-227.36
	(1,0 ⁰)	-219.68	4	3	A_1/A_2	A_1/A_2	-219.69
	(0,2 ⁰)	-207.48	5	3	A_1/A_2	A_1/A_2	-207.41
	(0,2 ²)	-207.33	6,7	5	A_1/A_2	A_1/A_2	-207.71
	(0,2 ²)	-207.09	6,7	1	A_1/A_2	A_1/A_2	-207.03
	(1,1 ¹)	-201.00	8,9	5	A_1/A_2	A_1/A_2	-200.97
	(1,1 ¹)	-200.28	8,9	1	A_1/A_2	A_1/A_2	-200.25
	(2,0 ⁰)	-193.93	10	3	A_1/A_2	A_1/A_2	-193.93

La investigación del espectro rovibracional se ha extendido a muchos más valores del momento angular total. En concreto se ha llegado a valores de J muy elevados, como $J > 60$. Como ejemplo y en función de la comparación de la validez del método DGF mostramos los resultados para $J = 6$ (**Tabla 2.6**), correspondiente al valor más grande del momento angular total obtenido en la ref. [33], $J = 15$ (**Tabla 2.7**) y $J = 20$ (**Tabla 2.8**). Para no saturar con excesiva información limitaremos las restantes tablas a unos cuantos niveles correspondientes a representaciones permitidas totalmente simétricas, A'_1 y A''_1 .

La asignación de las diferentes representaciones irreducibles ha sido hecha acorde con el mismo procedimiento que en el caso discutido anteriormente para $J = 1$. La proximidad en las energías observadas entre los estados $v = 5$ y $v = 6 - 7$ para el momento angular total nulo se manifiesta en $J = 6$. De modo que, por ejemplo, en la representación A'_1 , los niveles correspondientes a los estados vibracionales $v = 6 - 7$ exhiben energías más profundas que algunos de los niveles rovibracionales del estado $v = 5$ (ver el caso de los estados $(v = 6 - 7; \Omega = 2)$ y $(v = 5; \Omega = 0)$ en la **Tabla 2.6**). En esta región congestionada del espectro $J = 6$, $\sim -207 \text{ cm}^{-1}$, la lista de niveles clasificada acorde con su correspondiente energía rovibracional según el método DGF presenta algunas alteraciones con respecto al resultado HC. En contraste con el resultado exacto, en el bloque A'_1 (ver **Tabla 2.6**), el estado $(v = 6 - 7; \Omega = 2)$ se encuentra más ligado que el estado $(v = 5; \Omega = 0)$; igualmente se observa para los estados $(v = 6 - 7; \Omega = 5)$ y $(v = 5; \Omega = 3)$ que pertenecen a la representación A''_1 . A pesar de estas ligeras variaciones en las energías, la diferencia con respecto a las energías rovibracionales del HC son pequeñas, no más de 0.4 cm^{-1} para los casos mencionados anteriormente.

Es evidente que el cálculo de los espectros rovibracionales para valores muy

Tabla 2.7: Comparación entre los niveles rovibracionales del Ar_3 para $J = 15$ correspondiente a las representaciones irreducibles A_1 obtenidos por medio de los métodos HC y DGF. Los valores de la componente en el eje z (en el sistema asociado al cuerpo) de \mathbf{J} , Ω , están en la cuarta columna. Las energías, E_{ABC} obtenidas con el empleo de las constantes rotacionales calculadas en el punto 2.5.3 (ver texto para detalles) son incluidas para comparación en la sexta columna. Las energías están dadas en cm^{-1} .

HC		DGF				Γ
(v_1, v_2^ℓ)	E	v	Ω	E	E_{ABC}	
$(0,0^0)$	-244.89	1	15	-244.91	-244.90	A_1''
$(0,0^0)$	-242.53	1	12	-242.55	-242.53	A_1'
$(0,0^0)$	-240.71	1	9	-240.71	-240.68	A_1''
$(0,0^0)$	-239.41	1	6	-239.40	-239.37	A_1'
$(0,0^0)$	-238.63	1	3	-238.61	-238.58	A_1''
$(0,1^1)$	-222.47	2,3	14	-221.81	-221.80	A_1'
$(0,1^1)$	-220.44	2,3	13	-221.03	-221.01	A_1''
$(0,1^1)$	-220.06	2,3	11	-219.63	-219.61	A_1''
$(0,1^1)$	-218.72	2,3	10	-219.02	-218.99	A_1'
$(0,1^1)$	-218.16	2,3	8	-217.96	-217.94	A_1'
$(0,1^1)$	-217.50	2,3	7	-217.55	-217.50	A_1''
$(0,1^1)$	-216.80	2,3	5	-216.86	-216.80	A_1''
$(0,1^1)$	-216.76	2,3	4	-216.60	-216.54	A_1'
$(0,1^1)$	-215.98	2,3	2	-216.22	-216.19	A_1'
$(0,1^1)$	-215.72	2,3	1	-216.11	-216.10	A_1''
$(1,0^0)$	-214.69	4	15	-214.71	-214.70	A_1''
$(1,0^0)$	-212.38	4	12	-212.40	-212.38	A_1'
$(1,0^0)$	-210.59	4	9	-210.60	-210.57	A_1''
$(1,0^0)$	-209.31	4	6	-209.32	-209.28	A_1'
$(1,0^0)$	-208.54	4	3	-208.55	-208.50	A_1''

altos del momento angular total por medio de métodos exactos se hace computacionalmente muy caro. A pesar de ello, hemos realizado cálculos HC para $J = 15$ y $J = 20$, con el objetivo de poder realizar la comparación con la metodología DGF, mostrando dicha comparación en las **Tablas 2.7 y 2.8**, respectivamente. El acuerdo alcanzado entre los niveles de energías HC y DGF es ciertamente bueno, encontrándose diferencias que no superan en ningún caso $0.6 - 0.9 \text{ cm}^{-1}$. Como puede apreciarse, a pesar del incremento del momento angular total, esta diferencia

Tabla 2.8: Similar a Tabla 2.6 y 2.7 para $J = 20$. Las energías están dadas en cm^{-1} .

HC		DGF				Γ
(v_1, v_2^ℓ)	E	v	Ω	E	E_{ABC}	
(0,0 ⁰)	-237.36	1	18	-237.39	-237.36	A_1'
(0,0 ⁰)	-234.50	1	15	-234.51	-234.46	A_1''
(0,0 ⁰)	-232.17	1	12	-232.15	-232.09	A_1'
(0,0 ⁰)	-230.36	1	9	-230.32	-230.24	A_1''
(0,0 ⁰)	-229.08	1	6	-229.01	-228.92	A_1'
(0,0 ⁰)	-228.31	1	3	-228.22	-228.13	A_1''
(0,0 ⁰)	-228.05	1	0	-227.95	-227.87	A_1'
(0,1 ¹)	-218.43	2,3	20	-217.49	-217.47	A_1'
(0,1 ¹)	-215.44	2,3	19	-216.36	-216.33	A_1''
(0,1 ¹)	-215.00	2,3	17	-214.27	-214.23	A_1''
(0,1 ¹)	-212.73	2,3	16	-213.32	-213.26	A_1'
(0,1 ¹)	-212.02	2,3	14	-211.58	-211.51	A_1'
(0,1 ¹)	-210.55	2,3	13	-210.80	-210.72	A_1''
(0,1 ¹)	-209.59	2,3	11	-209.42	-209.32	A_1''
(0,1 ¹)	-208.87	2,3	10	-208.81	-208.71	A_1'
(0,1 ¹)	-207.71	2,3	8	-207.78	-207.66	A_1'
(0,1 ¹)	-207.68	2,3	7	-207.36	-207.22	A_1''
(1,0 ⁰)	-207.38	4	18	-207.42	-207.38	A_1'
(0,1 ¹)	-206.99	2,3	2	-206.52	-205.90	A_1'
(0,1 ¹)	-206.73	2,3	1	-206.35	-205.82	A_1''
(0,1 ¹)	-206.36	2,3	5	-206.60	-206.52	A_1''
(0,1 ¹)	-205.60	2,3	4	-206.35	-206.25	A_1'
(1,0 ⁰)	-204.56	4	15	-204.60	-204.54	A_1''
(1,0 ⁰)	-200.50	4	9	-200.51	-200.41	A_1''
(1,0 ⁰)	-199.23	4	6	-199.24	-199.11	A_1'
(1,0 ⁰)	-198.48	4	3	-198.46	-198.34	A_1''

se mantiene en el mismo orden que para el caso de $J = 6$ (ver **Tabla 2.6**).

Para grandes valores de J , Ω no es un buen número cuántico, y cada estado rovibracional es, en esencia, una contribución mixta de diferentes valores de Ω . De hecho, los valores mostrados en las **Tablas 2.7 y 2.8** corresponden al valor de Ω con la contribución más elevada para cada estado v .

El análisis de la composición en términos de los estados v , para grandes valores

de J , revela mezclas casi insignificantes para diferentes niveles rovibracionales en el espectro calculado. Además de aquellos casos pertenecientes a las representaciones irreducibles degeneradas, para las cuales dos estados vibracionales pueden estar relacionados, la mayoría de los estados rovibracionales están asociados únicamente a un solo estado v . Como consecuencia, no es necesario incrementar enormemente la base $J = 0$, incluyendo estados con $v \gg 0$, para garantizar la convergencia de los niveles rovibracionales asociados con un estado rotacional particular v . En realidad, no todos los niveles mostrados en la **Tabla 2.4** son requeridos para garantizar una buena descripción de los mostrados en los casos $J = 15$ y $J = 20$.

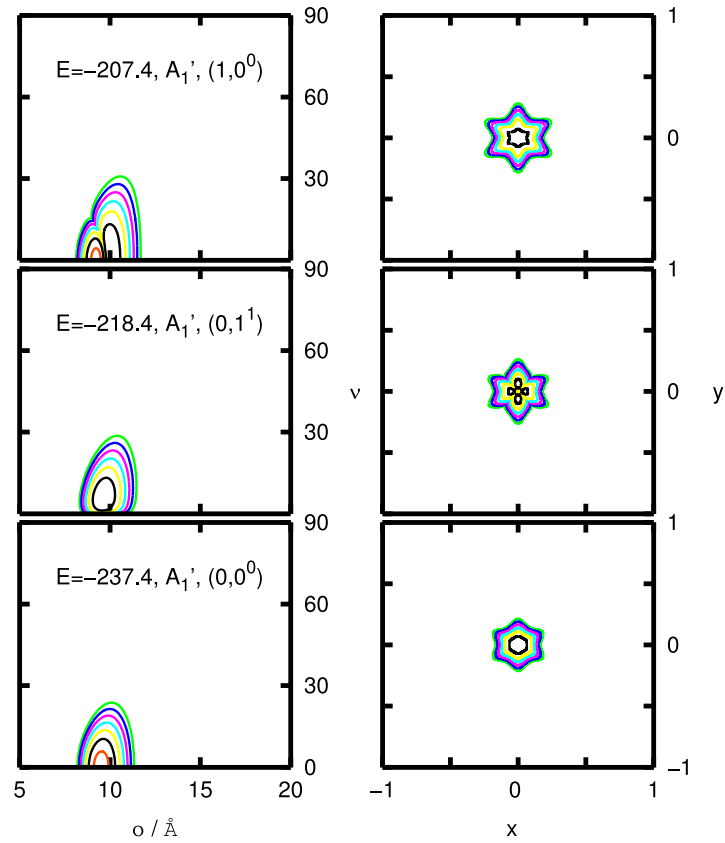


Figura 2.7: Igual a la **Figura 2.6** para, desde abajo hacia arriba, los estados ligados $(0,0^0)$, $(0,1^1)$, $(1,0^0)$ del Ar_3 encontrados para $J = 20$ con energías $E = -237 \text{ cm}^{-1}$, -218.4 cm^{-1} y -207.4 cm^{-1} respectivamente (ver **Tabla 2.8**).

Como previamente hicimos para $J = 0$, las funciones \mathcal{D}_k^J y Ξ_k^J , definidas en las ecuaciones (2.78) y (2.81), hemos analizado para el caso de momento angular total no nulo. Entre los diferentes niveles mostrados en la **Tabla 2.8**, las funciones de densidad de probabilidad para los estados con energías $E = -237.4 \text{ cm}^{-1}$, -218.4 cm^{-1} y -207.4 cm^{-1} han sido seleccionadas para la **Figura 2.7**. Estos niveles de energías corresponden a los ejemplos especificados de los estados ligados con los números cuánticos $(0, 0^0)$, $(0, 1^1)$, y $(1, 0^0)$ del cálculo HC respectivamente. Se ha encontrado que los estados ligados que comparten el mismo conjunto de números cuánticos (v_1, v_2^ℓ) presentan una densidad de probabilidad muy similar. Así, por ejemplo, las funciones de densidad de probabilidad (no mostradas aquí) para los primeros siete estados ligados mostrados en la **Tabla 2.8** son casi idénticos a los mostrados en la **Figura 2.7** para el nivel con energía $E = -237.4 \text{ cm}^{-1}$ (panel inferior). Análogamente, los dibujos de las funciones $\mathcal{D}_k^{J=20}$ y $\Xi_k^{J=20}$ para los estados con una energía de enlace de -218.4 cm^{-1} y -207.4 cm^{-1} (en los paneles medio y superior de la **Figura 2.7** respectivamente) parece estar repetido para casi toda la secuencia de estados con números cuánticos $(0, 1^1)$ y $(1, 0^0)$ del cálculo HC respectivamente.

Los resultados mostrados en las **Figuras 2.6** y **2.7** revelan asimismo que esta similitud entre estados definidos con el mismo conjunto de números cuánticos (v_1, v_2^ℓ) se extiende para valores del momento angular total más altos. Por ejemplo, la correspondencia entre las funciones de densidad de probabilidad para los estados con $E = -252.2 \text{ cm}^{-1}$ a $J = 0$ (ver **Figura 2.6**) y con $E = -237.4 \text{ cm}^{-1}$ a $J = 20$ (ver **Figura 2.7**) es clara. De igual forma, se pueden establecer vínculos similares entre los estados con $E = -229.8 \text{ cm}^{-1}$ y $E = -221.8 \text{ cm}^{-1}$ para $J = 0$ y aquellos con $E = -218.4 \text{ cm}^{-1}$ y $E = -207.4 \text{ cm}^{-1}$ para $J = 20$ son también fáciles de

establecer como se ve en las **Figuras 2.6 y 2.7**. Como mencionamos en la **Sección 2.4**, esta aparente conexión entre los estados diferentes hubiera quedado oculta si no se utilizan las coordenadas angulares ϕ_+ y ϕ_- .

2.5.3. Constantes rotacionales.

Como en investigaciones previas de trímeros moleculares tales como, por ejemplo, Ar_3 , Ne_2H^- , o Ne_3 , obtendremos los valores para A , B , y C asociados con cada estado vibracional k . Los valores medios han sido calculados por medio del método de pseudopesos (ver **Subepígrafe 2.1.1** ecuaciones (2.27) y (2.28)).

Tabla 2.9: Constantes rotacionales, medidas en MHz, obtenidas con la presente aproximación DGF para los diferentes estados vibracionales v . El valor medio \bar{B} entre las constantes rotacionales A y B es mostrado en la cuarta columna. Los valores determinados, para los estados denotados con v_1, v_2 , y el número cuántico l en el cálculo HC de Karlický *et al.* son también incluidos para la comparación.

v	DGF				HC		
	A	B	\bar{B}	C	(v_1, v_2^l)	B	C
1	1739.26	1739.17	1739.21	861.32	$(0, 0^0)$	1738.35	863.32
2-3	1713.43	1712.97	1713.20	837.77	$(0, 1^1)$	1697.59	785.88
4	1692.88	1692.07	1692.48	831.62	$(1, 0^0)$	1691.92	834.58
5	1688.91	1688.22	1688.57	812.15	$(0, 2^0)$	1596.78	809.92
6-7	1688.16	1686.76	1687.46	809.40	$(0, 2^2)$	1694.31	627.73
8-9	1672.23	1666.65	1669.44	806.15	$(1, 1^1)$	1630.11	644.37
10	1672.66	1660.20	1666.43	782.32	$(2, 0^0)$	1653.20	782.53

Recientemente, Karlický *et al.*,³³ obtuvieron valores para dichas constantes rotacionales a partir de un ajuste de una expresión analítica para las energías exactas de los estados ligados (ver ecuación (16) de la referencia [33]). Los autores de dicho trabajo suponían, entre otras consideraciones, que la molécula puede ser descrita como un rotor simétrico, y por lo tanto la constante A es idéntica a B . Tal y como se detalla en la **sección 2.2**, nosotros adoptamos una descripción más general en

la cual A y B pueden ser diferentes. Por ello, una comparación directa con las constantes rotacionales reportadas por el cálculo HC, requiere el valor medio de estas dos constantes rotacionales $\bar{B} = (A + B)/2$.

La **Tabla 2.9** muestra los valores para las constantes rotacionales obtenidas con el método DGF y los resultados HC de la referencia [33]. Las diferencias entre las predicciones del DGF para C y los correspondientes valores del HC son considerablemente pequeñas para aquellos estados con $\ell = 0$: Menor que 4 MHz para los estados $v = 1, 4$, y 5 , y sólo 0.21 MHz para $v = 10$. La correspondiente comparación para los valores de \bar{B} es sin embargo un poco más desconcertante, a pesar que el acuerdo es extremadamente bueno para los estados $v = 1$ y 4 . Las diferencias entre los valores del DGF y el HC son considerables para otros dos casos en los que $\ell = 0$: $v = 5$ y 10 . Las constantes rotacionales obtenidas con la aproximación DGF para los estados con $\ell > 0$ difieren sistemáticamente de los valores reportados en la referencia [33]. Es interesante destacar, que estos son precisamente los casos para los cuales el procedimiento de ajuste aplicado en dicho estudio presentan las desviaciones estándar más grandes. Desviaciones que aumentan enormemente con v_2 y ℓ , lo cual es consistente con los mejores acuerdos encontrados entre las constantes rotacionales del DGF y el HC.

Las constantes rotacionales para el estado fundamental $(0, 0^0)$ han sido también calculadas en estudios anteriores. Empleando potenciales aditivos de pares, Cooper *et al.*⁶⁰ obtuvieron $A = 1754$, $B = 1753$, y $C = 872$ MHz. En un mejor acuerdo con los presentes resultados (sólo diferencias de 2–3 MHz) están los calculados en la referencia [61], donde un término de tres cuerpos de Axilrod–Teller fue incluido a la interacción de pares Ar–Ar: $A = 1736.52$, $B = 1736.95$, y $C = 859.86$ MHz. Como en estos dos ejemplos mencionados,^{60,61} las constantes A y B para el estado

vibracional fundamental son casi idénticas. En realidad el cálculo DGF extiende la similitud $A \approx B$ hasta los estados $v = 6 - 7$. Las diferencias notables entre estas constantes rotacionales son sólo apreciables para excitaciones vibracionales altas. Esta característica es consistente con la mayor presencia de estructuras equiláteras en la geometría de este sistema para los estados vibracionales más bajos. Dado que la presente PES *ab initio*³³ incluye efectos de tres cuerpos, podemos concluir que tales términos no implican ninguna desviación sustancial desde la geometría de equilibrio consistente en una geometría equilátera. Esto es apreciable en los estudios anteriores de los posibles efectos de los términos de tres cuerpos en la función potencial para el Ar_3 , en los que no se indican diferencias notables entre las constantes rotacionales A y B .^{60,61}

En un intento por discriminar las posibles contribuciones de las interacciones entre los estados vibracionales para grandes valores del momento angular total, hemos empleado las constantes rotacionales para cada estado v mostradas en la **Tabla 2.9** para simular el espectro rovibracional de los casos $J = 15$ y $J = 20$. Los cálculos fueron desarrollados separadamente para cada estado vibracional sin considerar aquellos términos con $v \neq v'$ en la matriz del Hamiltoniano rovibracional. Los valores de las constantes rotacionales fueron tomados de la **Tabla 2.9**. Las correspondientes energías rovibracionales, E_{ABC} , han sido incluidas en las **Tablas 2.7 y 2.8** para comparar con el espectro obtenido con el método DGF. Dadas las pequeñas diferencias observadas entre ambas predicciones del espectro podemos concluir que, al menos para el trímero de Ar, los estados vibracionales incluidos en el cálculo de los niveles de energía rovibracional no interactúan apreciablemente entre ellos. Además, la inclusión de tales interacciones conduce a valores un poco más negativos que los niveles de energía desacoplados vibracionalmente.

CAPÍTULO

3

SISTEMAS DE EJES.

De forma general, el Hamiltoniano rotacional de un cuerpo rígido se escribe como,

$$H_{rot} = \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{qq'} [\mathbf{I}^{-1}]_{qq'} \hat{J}_q \hat{J}_{q'}, \quad (3.1)$$

siendo \mathbf{I}^{-1} el inverso del tensor de inercia y \hat{J}_q la componente del operador del momento angular total a lo largo de los ejes fijos a la molécula q ($q = x, y, z$). Una de las elecciones posibles sería la de elegir unos ejes arbitrarios para representar dicho tensor de inercia, y proceder a su diagonalización para así obtener los momentos principales de inercia (MPI).⁶² Sin embargo, este procedimiento no siempre garan-

tiza la separación óptima entre el problema vibracional y el rotacional; cuestión que ha sido objeto de estudio en numerosos trabajos.^{41,42,63} En el caso de moléculas que además vibran, la parte rotacional del Hamiltoniano total^{64,65} conserva la forma de la ecuación (3.1) sólo si se impone que los ejes satisfagan las condiciones de Eckart.⁴¹ En ese caso además el tensor de inercia \mathbf{I} es reemplazado por un tensor de inercia efectivo \mathbf{I}' que difiere de \mathbf{I} por términos de Coriolis fuera de la diagonal.

La cuestión de la selección de un sistema de ejes adecuados que separe convenientemente rotación y vibración ha sido tratada previamente por ejemplo en el trabajo de Ernesti y Hutson,⁴² donde se compararon los valores de las constantes rotacionales para $\text{Ar}_2\text{-CO}_2$ siguiendo procedimientos diferentes. Por un lado y de acuerdo a estimaciones similares en otros sistemas⁶⁶ se eligió un sistema de referencia en el que el eje z se hizo coincidir con la coordenada R de Jacobi que separaba el átomo de Argón con el centro de masas del CO_2 . Los valores esperados de las constantes rotacionales obtenidos de acuerdo con semejante elección llevaban a una expresión para los elementos no diagonales d_{xz} , asociados a los términos $\hat{J}_x \hat{J}_z$ del Hamiltoniano rotacional efectivo (ec. 3.1) no nulo. Como resultado de ello, el movimiento vibracional contribuye con un momento angular no nulo a lo largo del eje y , con lo que la separación entre vibración y rotación resultaba sólo aproximada. La comparación de los correspondientes valores promedio de las constantes rotacionales así obtenidas con los resultados de las mismas estimadas cuando se imponen las condiciones de Eckart,⁴¹ reveló que estos últimos estaban en mucho mejor acuerdo con las constantes calculadas a partir de ajustes con los autovalores rovibracionales. Igualmente, en un estudio sobre la posible existencia de estados excitados rotacionales en la molécula de He_3 se consideró un sistema de ejes donde *a priori* sólo se especificaba la dirección del eje z perpendicular al plano

molecular.^{24,27} En este caso, la interacción rotación–vibración fue considerada a través de un Hamiltoniano aproximado expresado como la suma del Hamiltoniano exacto a $J = 0$ y un Hamiltoniano de rotor rígido para la rotación, en una línea similar a la seguida por el procedimiento de Van Vleck.⁵³ Por simplicidad y adoptando una base prolata $|J = 1, \Omega = 0, M\rangle$ se trató de estimar una cota superior a la energía de los posibles estados rotacionales para el caso de $J = 1$. El resultado final de dicha investigación, en contradicción con estudios similares,⁶⁷ dependía principalmente más de los valores de los correspondientes estados vibracionales para He_3 que de la conveniencia o no del sistema de ejes elegidos para describir la rotación. En trabajos posteriores similares para otro tipo de compuestos de vdW débilmente ligados, se estimaron las constantes rotacionales a partir de cálculos a $J = 0$ y expresiones de acuerdo a las condiciones de Eckart.

En el presente Capítulo discutiremos con algo más de profundidad la cuestión de la necesidad de referir nuestro sistema a ejes que verifiquen las mencionadas condiciones. Para ello compararemos entre el caso en el que el tensor de inercia se define en el sistema de ejes principales de inercia simplemente y en el que se cumple con las condiciones de Eckart. Definamos el sistema de coordenadas con origen en el centro de masas de nuestra molécula, en este caso triatómica, y orientemos el eje z perpendicular al plano molecular, para una mejor comparación. De forma similar a como se hizo en la referencia [42] y con objetivo de facilitar el análisis que realizaremos a largo de este Capítulo trataremos la rotación del sistema empleando coordenadas de Jacobi (ver transformación de coordenadas de pares a coordenadas de Jacobi en la ecuación (2.54)).

A su vez compararemos nuestros resultados con otros métodos, en muchos casos, que emplean ajustes del Hamiltoniano rovibracional de un rotor simétrico

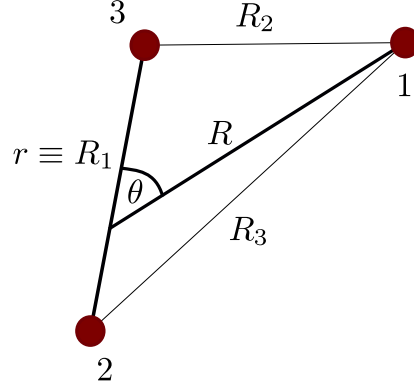


Figura 3.1: Esquema de transformación de las coordenadas de pares (R_1, R_2, R_3) a las coordenadas de Jacobi (r, R, θ) .

sobre los niveles de energía de cada estado rovibracional.

3.1. Sistema de ejes arbitrario para determinar los MIP.

En este sistema de referencia, representado en la **Figura 3.2** y que denotaremos como **M1**, tenemos los siguientes radio vectores que caracterizan a cada partícula que compone la molécula

$$\mathbf{r}_1 \equiv \begin{pmatrix} R \frac{m_2 m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \cos \alpha_P \\ R \frac{m_2 + m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \sin \alpha_P \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.2a)$$

$$\mathbf{r}_2 \equiv \begin{pmatrix} -R \frac{m_1}{m_1 + m_2 + m_3} \cos \alpha_P - r \frac{m_3}{m_2 + m_3} \cos \beta_P \\ -R \frac{m_1}{m_1 + m_2 + m_3} \sin \alpha_P - r \frac{m_3}{m_2 + m_3} \sin \beta_P \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.2b)$$

$$\mathbf{r}_3 \equiv \begin{pmatrix} -R \frac{m_1}{m_1+m_2+m_3} \cos \alpha_P + r \frac{m_2}{m_2+m_3} \cos \beta_P \\ -R \frac{m_1}{m_1+m_2+m_3} \sin \alpha_P + r \frac{m_3}{m_2+m_3} \sin \beta_P \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.2c)$$

Teniendo en cuenta que los elementos de matriz del tensor de inercia presentan la siguiente expresión,

$$I_{ij} = I_{ji} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\delta_{ij} r_{\alpha}^2 - x_{\alpha i} x_{\alpha j}), \quad (3.3)$$

se obtiene que,

$$I_{xx} = m_1 y_1^2 + m_2 y_2^2 + m_3 y_3^2 \quad (3.4a)$$

$$I_{yy} = m_1 x_1^2 + m_2 x_2^2 + m_3 x_3^2 \quad (3.4b)$$

$$I_{zz} = m_1 (x_1^2 + y_1^2) + m_2 (x_2^2 + y_2^2) + m_3 (x_3^2 + y_3^2) \quad (3.4c)$$

$$I_{xy} = -m_1 x_1 y_1 - m_2 x_2 y_2 - m_3 x_3 y_3 \quad (3.4d)$$

$$I_{xz} = I_{yz} = 0 \quad (3.4e)$$

donde tras una serie de transformaciones se llega a la siguiente formulación,

$$I_{xx} = (\mu_{1-23} R^2) \sin^2 \alpha_P + (\mu_{23} r^2) \sin^2 \beta_P \quad (3.5a)$$

$$I_{yy} = (\mu_{1-23} R^2) \cos^2 \alpha_P + (\mu_{23} r^2) \cos^2 \beta_P \quad (3.5b)$$

$$I_{zz} = (\mu_{1-23} R^2) + (\mu_{23} r^2) \quad (3.5c)$$

$$I_{xy} = -(\mu_{1-23} R^2) \sin \alpha_P \cos \alpha_P - (\mu_{23} r^2) \sin \beta_P \cos \beta_P \quad (3.5d)$$

$$I_{xz} = I_{yz} = 0 \quad (3.5e)$$

siendo μ_{23} y μ_{1-23} son las masas reducida del diátomo (2-3) y el triátomo (1-23),

respectivamente,

$$\mu_{23} = \frac{m_2 m_3}{m_2 + m_3} \quad (3.6a)$$

$$\mu_{1-23} = \frac{m_1(m_2 + m_3)}{m_1 + m_2 + m_3}. \quad (3.6b)$$

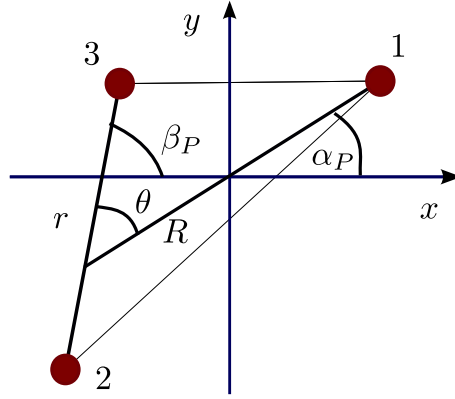


Figura 3.2: Sistema de ejes arbitrario para cálculo de los momentos de inercia principales.

Invirtiendo el tensor de inercia y diagonalizando obtenemos un Hamiltoniano rotacional,

$$H_{rot} = B_x \hat{J}_x^2 + B_y \hat{J}_y^2 + B_z \hat{J}_z^2 \quad (3.7)$$

donde las constantes rotacionales estarán dadas por,

$$B_x = \frac{\hbar^2}{2} \left\langle \frac{(\mu_{1-23} R^2) + (\mu_{23} r^2) + I^+}{(\mu_{1-23} R^2)(\mu_{23} r^2) \sin^2 \theta} \right\rangle \quad (3.8a)$$

$$B_y = \frac{\hbar^2}{2} \left\langle \frac{(\mu_{1-23} R^2) + (\mu_{23} r^2) - I^+}{(\mu_{1-23} R^2)(\mu_{23} r^2) \sin^2 \theta} \right\rangle \quad (3.8b)$$

$$B_z = \frac{\hbar^2}{2} \left\langle \frac{1}{(\mu_{1-23} R^2) + (\mu_{23} r^2)} \right\rangle, \quad (3.8c)$$

siendo

$$I^+ = \sqrt{(\mu_{1-23} R^2)^2 + (\mu_{23} r^2)^2 + 2(\mu_{1-23} R^2)(\mu_{23} r^2) \cos 2\theta}, \quad (3.9)$$

$\theta = \beta_P - \alpha_P$, el ángulo de las coordenadas de Jacobi, y $\{A, B, C\} \equiv \{B_x, B_y, B_z\}$ tal que $A > B > C$.

3.2. Sistema de ejes que cumplen con las condiciones de Eckart.

Las condiciones de Eckart⁴¹ para una molécula de N átomos están basadas en la selección de una configuración de referencia, que puede o no ser la geometría de equilibrio. La geometría de referencia es definida por N vectores de posición \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, \dots, N$) que denotan las posiciones de los átomos con respecto a un sistema de coordenadas x, y, z fijo en el cuerpo con origen en el centro de masas del sistema. Las posiciones instantaneas \mathbf{r}_i de cada átomo i están dadas por

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{a}_i + \mathbf{d}_i \quad (3.10)$$

donde \mathbf{d}_i denota los desplazamientos a partir de la configuración de referencia.

Las condiciones de Eckart son,

$$\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{d}_i = 0, \quad (3.11a)$$

$$\sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{a}_i \times \mathbf{d}_i) = 0, \quad (3.11b)$$

donde m_i es la masa del átomo i . La primera condición de Eckart mantiene el origen de coordenadas del sistema en el centro de masas de la molécula vibrante, mientras la segunda se aplica para garantizar una separación óptima de la vibración y la rotación. Esta última condición determina cómo se mueven los ejes del sistema de

referencia cuando la molécula vibra, pero no fija cuál es la orientación de los ejes de la geometría de referencia.

Siguiendo esta consideración, y de manera análoga Ernesti y Hutson en la referencia [42], los elementos de matriz del tensor de inercia quedarán entonces descritos, en este sistema **M2**, por,

$$I_{xx} = (\mu_{1-23}R^2) \sin^2 \alpha_E + (\mu_{23}r^2) \sin^2 \beta_E \quad (3.12a)$$

$$I_{yy} = (\mu_{1-23}R^2) \cos^2 \alpha_E + (\mu_{23}r^2) \cos^2 \beta_E \quad (3.12b)$$

$$I_{zz} = (\mu_{1-23}R^2) + (\mu_{23}r^2) \quad (3.12c)$$

$$I_{xy} = -(\mu_{1-23}R^2) \sin \alpha_E \cos \alpha_E - (\mu_{23}r^2) \sin \beta_E \cos \beta_E \quad (3.12d)$$

$$I_{xz} = I_{yz} = 0. \quad (3.12e)$$

Nótese que estas expresiones no son idénticas a las de la referencia [42] ya que se han cambiado los ejes.

Invirtiendo el tensor de inercia obtenemos un Hamiltoniano rotacional efectivo,

$$H_{rot}^{eff} = B_x \hat{J}_x^2 + B_y \hat{J}_y^2 + B_z \hat{J}_z^2 + d_{xy}(\hat{J}_x \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_x) \quad (3.13)$$

donde las constantes rotacionales estarán dadas por,

$$B_x = \frac{\hbar^2}{2} \left\langle \frac{(\mu_{1-23}R^2) \cos^2 \alpha_E + (\mu_{23}r^2) \cos^2 \beta_E}{(\mu_{1-23}R^2)(\mu_{23}r^2) \sin^2 \theta} \right\rangle \quad (3.14a)$$

$$B_y = \frac{\hbar^2}{2} \left\langle \frac{(\mu_{1-23}R^2) \sin^2 \alpha_E + (\mu_{23}r^2) \sin^2 \beta_E}{(\mu_{1-23}R^2)(\mu_{23}r^2) \sin^2 \theta} \right\rangle \quad (3.14b)$$

$$B_z = \frac{\hbar^2}{2} \left\langle \frac{1}{(\mu_{1-23}R^2) + (\mu_{23}r^2)} \right\rangle \quad (3.14c)$$

$$d_{xy} = \frac{\hbar^2}{2} \left\langle \frac{(\mu_{1-23}R^2) \sin \alpha_E \cos \alpha_E + (\mu_{23}r^2) \sin \beta_E \cos \beta_E}{(\mu_{1-23}R^2)(\mu_{23}r^2) \sin^2 \theta} \right\rangle, \quad (3.14d)$$

siendo $\{A, B, C, D\} \equiv \{B_x, B_y, B_z, d_{xy}\}$ tal que $A > B > C > D$.

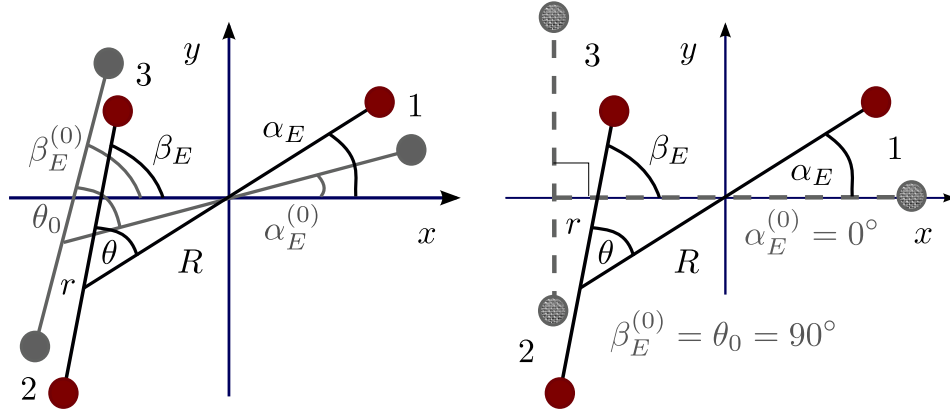


Figura 3.3: Sistema de ejes que cumplen con las condiciones de Eckart. La figura a la izquierda muestra una configuración de referencia cualquiera; mientras la de la derecha muestra una geometría de referencia en forma de **T**, para moléculas que puedan presentar simetría C_{2v} .

El ángulo β_E está dado por,

$$\beta_E = \alpha_E + \theta \quad (3.15)$$

tal que,

$$\alpha_E = \alpha_E^{(0)} - \arctan \left(\frac{\delta_E \sin(\theta - \theta_0)}{1 + \delta_E \cos(\theta - \theta_0)} \right) \quad (3.16)$$

y

$$\alpha_E^{(0)} = -\frac{1}{2} \arctan \left(\frac{\delta_E^{(0)} \sin(2\theta_0)}{1 + \delta_E^{(0)} \cos(2\theta_0)} \right) \quad (3.17)$$

donde,

$$\delta_E^2 = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{r}{R} \frac{r_0}{R_0} \right)^2 \quad y \quad \delta_E^{(0)} = \frac{\mu_2}{\mu_1} \left(\frac{r_0}{R_0} \right)^2 \quad (3.18)$$

siendo r_0 , R_0 y θ_0 las coordenadas de la geometría de referencia.

Muchos de los sistemas triatómicos con los que se trabaja comúnmente presentan geometría de equilibrio C_{2v} , con $\theta_0 = 90^\circ$, $\alpha_E^{(0)} = 0$ y $\beta_E^{(0)} = \theta_0 = 90^\circ$ (geometría

de equilibrio en forma de \mathbf{T}). Teniendo en cuenta esta configuración de referencia, la ecuación (3.16) quedará expresada de la siguiente forma,

$$\alpha_E = \arctan \left(\frac{\delta_E \cos \theta}{1 + \delta_E \sin \theta} \right). \quad (3.19)$$

Además es importante indicar que la constante d_{xy} se anula porque el integrando es una función impar de θ . Esto último nos conduce a la expresión del Hamiltoniano rotacional de la ecuación (3.7).

3.3. Resultados.

El estudio comparativo entre ambos esquemas en la elección de sistemas de ejes lo realizamos con el sistema Ar_3 . Para este análisis hemos utilizado el potencial de par Ar–Ar de Aziz de la referencia [34], omitiendo, por consiguiente, cualquier término no-aditivo correspondiente a posibles efectos de tres cuerpos para facilitar los cálculos. Este potencial es el mismo que usase Karlický *et al.*³³ para describir las interacciones aditivas del potencial del Ar_3 y que nosotros empleamos anteriormente en el **Capítulo 2**.

Para la realización de los cálculos se han empleado 23 DGFs, donde la primera se encuentra centrada en 3.28 \AA y posteriormente equiespaciadas a 0.12 \AA , generando unas 12167 funciones de base, siendo a_0 el radio de la primera órbita del modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno. Similar a como procedimos en el Capítulo anterior, pero para el potencial aquí especificado, evaluamos las energías de los estados vibracionales. En la **Tabla 3.1** se presentan los correspondientes niveles energéticos en comparación con los obtenidos, con el mismo potencial en las referencias [68, 69]. La simetría de cada uno de los estados, incluida también en la Tabla, se ha calculado siguiendo el procedimiento descrito en la **Sección 2.3**. La asignación mostrada en **Tabla 3.1** es totalmente consistente con la de los trabajos previos de Wright y Hutson arriba mencionados, en los que los casos A_1 y A_2 quedaban separados en bloques diferentes (simétrico y antisimétrico) del Hamiltoniano expresado en coordenadas de Jacobi.⁶⁸

Aplicando consecuentemente el método explicado en el **Apartado 2** hemos investigado además el caso de $J = 1$. En la **Tabla 3.2** se presenta el espectro rovibracional calculado con los dos métodos (**M1**, **M2**), asociados a cada sistema

Tabla 3.1: Energías de los estados ligados de Ar_3 para $J = 0$, obtenidos en este trabajo (2^a columna). El índice v y la simetría total Γ se incluyen en la 1^a y 3^a columnas respectivamente. Los resultados de Wright y Hutson,^{68,69} se encuentran en la 4^a columna. Las energías están dadas en cm^{-1} .

v	E	Γ	E [68,69]
1	-254.89	A_1	-254.90
2,3	-232.37	E	-232.38
4	-224.28	A_1	-224.29
5	-211.94	A_1	-211.96
6,7	-211.82	E	-211.83
8,9	-205.03	E	-205.04
10	-198.24	A_1	-198.25
11,12	-195.38	E	-195.40
13	-193.51	A_1	-193.53
14	-190.20	A_2	-190.22

de ejes. Hay que hacer notar que las diferencias en los valores precisos de las energías observadas por utilizar bien el método **M1** o el **M2** aquí presentados sólo afectan a la tercera cifra decimal, aunque sería posible que para sistemas con átomos menos pesados esta diferencia se incrementase.

En la **Tabla 3.2** se han escogido los dos primeros niveles rovibracionales de las representaciones irreducibles incluidas en el grupo $D3$: A'_1 , A''_1 , A'_2 , A''_2 , E' y E'' , donde los grupos con ' (") corresponden a valores pares (impares) de Ω .

La comparación con los resultados de la referencia⁶⁹ de los espectros rovibracionales a $J = 1$ se ve dificultada por la omisión, en dicho trabajo, del valor correspondiente de Ω . Tampoco se dice nada acerca de la simetría total de cada nivel, y la información acerca de la presunta simetría vibracional de cada uno de ellos, no corresponde con la asignación, contrastada por otro lado con el resultado de cálculos exactos en coordenadas hipersféricas, realizada con el método de DGF. A pesar de ello, el acuerdo mostrado en la **Tabla 3.2** para las energías de

Tabla 3.2: Igual que en la Tabla 3.1. El valor de la componente de \mathbf{J} a lo largo del eje z del sistema ligado al cuerpo, Ω , para los niveles obtenidos en el cálculo DGF se incluyen en la 3ª columna. Los valores $E^{(M1)}$ y $E^{(M2)}$ de la 4ª y 5ª columnas muestran las energías rovibracionales para $J = 1$ determinadas con los métodos **M1** y **M2**. La 6ª columna contiene los valores calculados en la referencia [69].

Γ	v	Ω	$E^{(M1)}$	$E^{(M2)}$	E [69]
E''	1	1	-254.7993	-254.7992	-254.81
	2,3	1	-232.2825	-232.2811	-232.34
A'_2	1	0	-254.7700	-254.7700	-254.78
	4	0	-224.1682	-224.1682	-224.18
A''_1	2,3	1	-232.2825	-232.2807	-232.26
	6,7	1	-211.7440	-211.7368	-211.72
E'	2,3	0	-232.2516	-232.2516	-232.24
	6,7	0	-211.7078	-211.7078	-211.69
A''_2	2,3	1	-232.2789	-232.2807	-232.25
	6,7	1	-211.7440	-211.7391	-211.84
A'_1	14	0	-190.0883	-190.0883	-190.10

los niveles es ciertamente bueno.

Nuestro estudio del espectro rovibracional del trímero de Argón se completa con la obtención de las constantes rotacionales asociadas a los primeros estados vibracionales (mostrados en la **Tabla 3.1**). Para ello, se calcula el promedio de las expresiones (3.8) y (3.14) correspondientes a los métodos **M1** y **M2** respectivamente para cada nivel vibracional v . Para llevar a cabo esto, hacemos uso de los pseudopesos estadísticos $P_j^{(v)}$ comentados en el **Subepígrafe 2.1.1** (ver ecuaciones (2.27) y (2.28)) y de un amplio desarrollo en la metodología DGF seguida en esta tesis.^{19, 20, 24–26, 32} Otro procedimiento, no utilizado aquí, consiste en la utilización de expresiones analíticas en función de las constantes rotacionales para ajustar los espectros rovibracionales para $J > 0$.^{33, 69}

Los resultados obtenidos mediante los métodos **M1** y **M2**, se muestran en la

Tabla 3.3. En la misma se incluyen los correspondientes valores obtenidos en la referencia [69], donde las expresiones utilizadas para el cálculo de las constantes rotacionales no son, sin embargo, ni las de la ecuación (3.14) ni la (3.8), sino las obtenidas por Hutson *et al.*⁶⁶ Hay que señalar que las expresiones indicadas en la referencia [66] corresponden a un sistema de ejes en los que no se verifican las condiciones de Eckart.⁶¹ En el trabajo de Ernesti y Hutson de la referencia [61], sin embargo, las constantes rotacionales se calcularon mediante el método **M1**, llegándose a un resultado idéntico al que se presenta en la **Tabla 3.3** para el estado vibracional fundamental obtenido en el estudio de la referencia [69]. En la 6ª columna de la Tabla mostramos el valor de $\overline{B} \equiv (A + B)/2$, esto es el valor medio entre las constantes rotacionales A y B , para los dos métodos al igual que el valor de C (7ª columna). El acuerdo entre las predicciones del presente cálculo DGF y los resultados de Wright es muy bueno. La máxima diferencia es de unos 3 MHz en los casos más desfavorables para el valor de \overline{B} , pero no supera nunca 1 MHz en el caso de C .

Podríamos concluir, por tanto, que no existe diferencia alguna entre utilizar uno u otro método. Sin embargo, resulta instructivo obtener esta media \overline{B} , a partir de las expresiones para B_x y B_y de ambos métodos (ver Ecs. (3.8) y (3.14)). Teniendo en cuenta que en muchos casos, se impone de antemano la condición de trompo simétrico oblató³³ ($I_A = I_B < I_C$), cuando se parte de un esquema mucho más general, como el de la presente tesis, la única posibilidad de comparación es precisamente extraer estos valores medios.

$$\begin{aligned}\overline{B} &= \frac{1}{2}(B_x^{(P)} + B_y^{(P)}) = \frac{1}{2}(B_x^{(E)} + B_y^{(E)}) \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \left\langle \frac{(\mu_{1-23}R^2) + (\mu_{23}r^2)}{(\mu_{1-23}R^2)(\mu_{23}r^2)\sin^2\theta} \right\rangle.\end{aligned}\tag{3.20}$$

Como vemos ambos métodos llevan a un mismo valor. Sin embargo, como es apreciable también en la Tabla, las diferencias entre los dos métodos se hacen evidentes si, en vez de considerar su valor medio, \overline{B} , uno considera las propias constantes A y B .

Tabla 3.3: Constantes rotacionales, en MHz, obtenidos mediante los métodos **M1** (Eq. (3.8)) y **M2** (Ec. (3.14)) correspondientes a los estados vibracionales v , mostrados en la Tabla 3.1 para $J = 0$. \overline{B} indica el valor medio $(A + B)/2$. El valor de C para el método **M2** es idéntico al obtenido con **M1**.

v	método M1		método M2		M1 y M2		Ref. [20]	
	A	B	A	B	\overline{B}	C	\overline{B}	C
1	1751.8	1729.3	1740.6	1740.5	1740.5	862.5	1741.3	862.2
2,3	1787.5	1640.1	1713.9	1713.6	1713.8	839.0	1715.5	838.6
4	1759.8	1627.0	1693.7	1693.1	1693.4	832.6	1694.4	832.3
5	1901.0	1477.2	1689.2	1689.0	1689.1	813.9	1691.3	813.5
6,7	1898.5	1477.3	1688.2	1687.6	1687.9	811.1	1690.1	810.6
8,9	1821.4	1518.8	1672.0	1668.2	1670.1	807.7	1672.1	807.3
10	1948.8	1384.8	1667.0	1666.6	1666.8	785.1	1668.8	784.8
11,12	2003.8	1345.3	1674.7	1674.4	1674.5	775.0	1676.9	774.6
13	1846.3	1462.2	1656.8	1651.7	1654.3	790.3	1655.9	790.0
14	1922.7	1388.3	1655.7	1655.3	1655.5	790.2	1658.4	789.7

Al utilizar el método **M1**, en el que se satisfacen las condiciones de Eckart,⁴¹ la diferencia entre los valores de A y B correspondientes a los estados ligados del problema vibracional, $J = 0$, es muy pequeña, de tal forma que se tiene que prácticamente $A \sim B$ para todos los casos (con la única excepción de $v = 13$, para el que se llega a obtener que las dos constantes rotacionales difieren en casi 5 MHz). Los valores obtenidos con el método **M2**, en el que se hace uso de los momentos principales de inercia, por el contrario, lleva a diferencias de hasta varias decenas de MHz en la mayoría de los casos. Es llegados a este punto donde se pueden entender las ya mencionadas suposiciones con respecto a la geometría promedio del Ar_3 en estudios previos.^{33,61} Únicamente, en el cálculo de la referencia⁶⁰ se encontraron diferencias entre ambas constantes rotacionales que iban desde 1 MHz para el

estado fundamental, hasta los 40 – 50 MHz encontrados para los primeros estados de *bending* de las simetrías A' y A'' . La comparación que se ha establecido aquí entre resultados obtenidos con los procedimientos **M1** y **M2** parece indicar que la condición de trompo simétrico se satisface cuando se utiliza un sistema de ejes que respete las condiciones de Eckart⁴¹ (esto es, el método **M1**).

A este respecto hay que señalar que el presente cálculo de DGF no impone de inicio, como se hace en trabajos previos, dicha igualdad, sino que en el Hamiltoniano rotacional utilizado, mostrado en la ecuación (2.48) los valores de las constantes rotacionales no han de verificar condición alguna previa. Nótese que la dependencia de H_{rot} en la constante rotacional B aparece por medio del parámetro de asimetría κ , del que dependen a su vez las constantes F y D . Así, nuestro método difiere substancialmente de la elección adoptada en la referencia [33], en la que el cálculo de las constantes rotacionales se efectuó por medio de un ajuste a una expresión de los niveles de energía rovibracionales de un trompo simétrico en el que, por defecto, $A = B$. También en la referencia [69] se utilizó, como una de las posibles formas de determinación de las constantes rotacionales, dicha igualdad para poder ajustar los estados ligados para $J = 1$.

Tras el análisis acá detallado hemos comprobado que a pesar de las similitudes de los resultados de los métodos **M1** y **M2** se debe emplear el segundo método para garantizar una buena separación del problema vibracional y rotacional. Sin embargo haciendo un tratamiento de rotor simétrico en el que se asumen inicialmente A y B de valores similares, se podría *a priori* usar uno u otro arrojando resultados similares, incluso en las constantes rotacionales. Incluso así, se debería comprobar el uso del primer método en sistemas con átomos menos pesados donde las constantes rotacionales son de ordenes muy superiores a las tratadas en esta

tesis. Además puede comprobarse igualmente en sistemas que no contengan las tres partículas idénticas. Por el momento, como ya se hizo en el Capítulo anterior, en tratamiento de las constantes rotacionales se hará empleando siempre el método **M2**.

CAPÍTULO

4

BASES VIBRACIONALES
ADAPTADAS A LA SIMETRÍA:
OTROS SISTEMAS.

Hasta el momento, el método propuesto para estudiar el problema de la vibración-rotación en sistemas triatómicos se ha utilizado exclusivamente en el sistema Ar_3 . Los resultados obtenidos permiten corroborar la aplicabilidad de las técnicas desarrolladas al menos en este caso concreto. Con objeto de comprobar su posible generalidad para otros sistemas, en esta tesis se han analizado además dos siste-

mas formados por átomos de menor masa, buscando posibles límites a su validez. Por un lado, y dentro de los gases nobles, abordamos el estudio de Ne_3 , un sistema que ya ha sido comparado en alguna ocasión con Ar_3 ,^{20,70,71} en lo que a su espectro vibracional y geometrías promedio se refiere. De igual forma, se ha abordado el estudio del H_3^+ , un trímero formado con átomos de masa notablemente menor que la de Ar, y de enorme importancia en Astrofísica por el papel fundamental que desempeña en la evolución química de nubes moleculares, el estadio primigenio para la formación de estrellas.⁷² No ha de extrañar pues que se trate de un sistema cuyo espectro rovibracional ha sido objeto de numerosos estudios.

Dada la ya mencionada diferencia de masas, es de esperar que los cálculos correspondientes impliquen una mayor dificultad computacional. Es por ello por lo que empezamos por detallar una mejora en el método desarrollado en los capítulos anteriores con la que se optimizan los cálculos. Se trata de la utilización de bases adaptadas a la simetría para la resolución del problema vibracional, $J = 0$, una posibilidad que ya ha sido utilizada en cálculos en los que también se empleaban DGFs en la base.¹⁸ Las posibles mejoras que este procedimiento introducen son discutidas y analizadas en el caso de Ar_3 , para luego ser utilizadas en los otros dos sistemas.

4.1. Base vibracional adaptada a la simetría.

Las funciones de base de nuestro método DGF han estado limitadas simplemente a permutaciones entre las partículas idénticas que componen el sistema. Sin embargo, es posible utilizar bases adaptadas a representaciones irreducibles de simetría concreta¹⁸ para resolver el problema vibracional, $J = 0$.

Los sistemas homonucleares de tres partículas vienen identificados por el grupo de simetría C_{3v} , isomorfo al D_{3h} si incluimos la operación de inversión E^* , y que emplearemos por simplicidad en las operaciones. Para obtener las bases adaptadas a la simetría es necesario ver como actúan los operadores de transformación sobre la función $G_{lmn}^{123}(\mathbf{R})$ de la ecuación (2.9). La Tabla 4.1 muestra los resultados para cada una de las operaciones de transformación.

Tabla 4.1: Efecto de las operaciones de simetría del grupo de permutaciones sobre las funciones vibracionales $G_{lmn}^{123}(\mathbf{R})$.

Operador de Simetría \mathcal{O}	$\mathcal{O}G_{lmn}^{123}(\mathbf{R})$
E	$G_{lmn}^{123}(\mathbf{R})$
\mathcal{P}_{12}	$G_{lmn}^{213}(\mathbf{R})$
\mathcal{P}_{23}	$G_{lmn}^{132}(\mathbf{R})$
\mathcal{P}_{13}	$G_{lmn}^{321}(\mathbf{R})$
\mathcal{P}_{123}	$G_{lmn}^{231}(\mathbf{R})$
\mathcal{P}_{123}^{-1}	$G_{lmn}^{312}(\mathbf{R})$

La función de onda vibracional adaptada a la simetría del grupo C_{3v} quedaría expresada como,

$$\begin{aligned}
 \phi_j(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i=1}^6 \mathcal{O} [G_{lmn}^{123}(\mathbf{R})] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \chi(E) G_{lmn}^{123}(\mathbf{R}) + \chi(C_3) [G_{lmn}^{231}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{312}(\mathbf{R})] \right. \\
 &\quad \left. + \chi(\sigma_v) [G_{lmn}^{213}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{132}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{321}(\mathbf{R})] \right\} \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

Para cada una de las representaciones irreducibles del grupo C_{3v} (ver **Tabla 2.3**), las funciones vibracionales base quedarían como,

$$\begin{aligned}
 \phi_j^{A_1}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{6}} [G_{lmn}^{123}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{231}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{312}(\mathbf{R}) \\
 &\quad + G_{lmn}^{213}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{132}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{321}(\mathbf{R})] \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

$$\phi_j^{A_2}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [G_{lmn}^{123}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{231}(\mathbf{R}) + G_{lmn}^{312}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{213}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{132}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{321}(\mathbf{R})] \quad (4.3)$$

$$\phi_j^E(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2G_{lmn}^{123}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{231}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{312}(\mathbf{R})] \quad (4.4)$$

Podemos apreciar que la función de onda simetrizada a la representación irreducible A_1 , *totalmente simétrica* en nuestro caso, es la que habíamos usado hasta el momento para la permutación de tres partículas idénticas. El resto de las funciones de onda describen estados *totalmente antisimétrico*, A_2 , y *antisimétrico*, E . Es de destacar que el estado descrito por la función de onda *antisimétrica* es doblemente degenerado.

El manejo de los índices l , m y n .

Analicemos ahora cada una de las funciones de onda simetrizadas para conocer como introduciremos los índices l , m y n en nuestros cálculos. Como mencionamos anteriormente, la función de onda totalmente simétrica, A_1 , no cambia su forma para cualquiera de las operaciones del grupo de simetría a que pertenece nuestro sistema. Esto queda expresado de la siguiente forma,

$$\phi_{lmn}^{A_1} = \phi_{mnl}^{A_1} = \phi_{nlm}^{A_1} = \phi_{lnm}^{A_1} = \phi_{mln}^{A_1} = \phi_{nml}^{A_1}, \quad (4.5)$$

por lo tanto los estados caracterizados por esta función de onda quedarán escogidos de forma total especificando los índices de la forma,

$$l \geq m \geq n. \quad (4.6)$$

Sin embargo para la función de onda *totalmente antisimétrica* se modifica en un factor (-1) para los cambios de dos de las partículas que componen el sistema, mientras que al intercambiar las tres pues se mantiene el signo,

$$\phi_{lmn}^{A_2} = \phi_{mnl}^{A_2} = \phi_{nlm}^{A_2} = -\phi_{lnm}^{A_2} = -\phi_{mln}^{A_2} = -\phi_{nml}^{A_2}. \quad (4.7)$$

Además, podemos apreciar que esta función de onda se anula para dos o tres DGFs con el mismo centro ($l = m = \alpha$ ó $l = n = \alpha$ ó $m = n = \alpha$ ó $l = m = n = \alpha$),

$$\phi_{\alpha\alpha\beta}^{A_2} = \phi_{\alpha\beta\alpha}^{A_2} = \phi_{\beta\alpha\alpha}^{A_2} = \phi_{\alpha\alpha\alpha}^{A_2} = 0, \quad (4.8)$$

quedando caracterizados todos los estado descritos con esta función de onda con la siguiente selección de índices,

$$l > m > n. \quad (4.9)$$

Para la simetrización segun la representación irreducible E se torna un poco más complejo pues la función de onda cambia para todas las transformaciones de partículas que se haga en el sistema,

$$\phi_{lmn}^E \neq \phi_{mnl}^E \neq \phi_{nlm}^E \neq \phi_{lnm}^E \neq \phi_{mln}^E \neq \phi_{nml}^E, \quad (4.10)$$

y cuyas expresiones son,

$$\phi_{lmn}^E(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2G_{lmn}^{123}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{231}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{312}(\mathbf{R})] \quad (4.11a)$$

$$\phi_{mnl}^E(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2G_{lmn}^{231}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{312}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{123}(\mathbf{R})] \quad (4.11b)$$

$$\phi_{nlm}^E(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2G_{lmn}^{312}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{123}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{231}(\mathbf{R})] \quad (4.11c)$$

$$\phi_{lnm}^E(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2G_{lmn}^{132}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{213}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{321}(\mathbf{R})] \quad (4.11d)$$

$$\phi_{mln}^E(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2G_{lmn}^{213}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{321}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{132}(\mathbf{R})] \quad (4.11e)$$

$$\phi_{nml}^E(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2G_{lmn}^{321}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{132}(\mathbf{R}) - G_{lmn}^{213}(\mathbf{R})]. \quad (4.11f)$$

Si sumamos las funciones de onda de los estados descritos por las ecuaciones (4.11) obtenemos,

$$\phi_{lmn}^E + \phi_{mnl}^E + \phi_{nlm}^E = \phi_{lnm}^E + \phi_{mln}^E + \phi_{nml}^E = 0 \quad (4.12)$$

que nos indica que existen dos estados, de cada uno de estos grupos, que se expresan como superposición de los dos estados restantes,

$$\phi_{nlm}^E(\mathbf{R}) = -\phi_{lmn}^E(\mathbf{R}) - \phi_{mnl}^E(\mathbf{R}) \quad (4.13)$$

$$\phi_{nml}^E(\mathbf{R}) = -\phi_{lnm}^E(\mathbf{R}) - \phi_{mln}^E(\mathbf{R}). \quad (4.14)$$

De este análisis podemos obtener, unido a que las funciones de onda de los estados descritos por índices iguales ($l = m = n = \alpha$) se anula,

$$\phi_{\alpha\alpha\alpha}^E = 0, \quad (4.15)$$

que los índices para estas funciones *antisimétricas* estarán dados por,

$$l \geq m > n \quad \text{ó} \quad l > m \geq n, \quad (4.16)$$

y para describir completamente todos los estados se deben hacer las permutaciones siguientes,

$$lmn \implies mnl \implies lnm \implies nml. \quad (4.17)$$

También es posible realizar la simetrización de las bases vibracionales para un sistema triatómico con dos partículas idénticas. Sólo desaparecerían las operaciones de permutación que contengan a la partícula *no idéntica* (\mathcal{P}_{12} , \mathcal{P}_{13} , \mathcal{P}_{123} y \mathcal{P}_{123}^{-1}) teniendo en cuenta que el grupo de simetría a que pertenece es el C_{2v} , isomorfo por la operación de inversión al C_{2h} .

4.2. Resultados.

4.2.1. El Trímero de Argón.

Hasta este momento los cálculos mostrados en secciones anteriores para el trímero de Argón se han realizado sin ninguna consideración acerca de la simetría de la función de onda a la hora de elegir la base vibracional. Como consecuencia de ello, la simetría de los correspondientes estados vibracionales ha de determinarse comparando, por ejemplo, con los resultados obtenidos con el método basado en coordenadas hipersféricas en los que los cálculos se realizan específicamente para cada representación irreducible. La única variación en la base original de DGFs que se introducía en nuestro cálculo era la de el distinguir número de partículas idénticas que contenía el sistema bajo estudio.

Además de una identificación más limpia de dicha simetría vibracional, la otra ventaja que tiene simetrizar la función de onda es que para un mismo número de DGFs el tamaño de la matriz del Hamiltoniano disminuye para cada una de las simetrías y por lo tanto son más rápidos los cálculos de diagonalización. Además, se puede aumentar el número de DGFs para mejorar en la precisión de los resultados de los niveles vibracionales más altos.

Comparemos inicialmente los resultados obtenidos para Ar_3 previamente sin la función simetrizada con los obtenidos al simetrizarla empleando el mismo número de DGFs, 23, y posteriormente para un número mayor de estas.

En la **Tabla 4.2** se muestran por separado resultados de los niveles vibracionales, $J = 0$, para Ar_3 utilizando el potencial Karlický³³ empleado en el **Capítulo 2**. Para no hacer excesivamente grande la tabla se obviaron algunos niveles de las simetrías A'_1 y E' . El índice v de los cálculos realizados sin considerar bases adap-

Tabla 4.2: Comparación para los estados vibracionales entre el método DGF sin y con la función de onda simetrizada, SymDGF, para el trímero de Argón. Las energías están dadas en cm^{-1} .

Γ	DGF			SymDGF			
	v	$E^{(23)}$	$E^{(36)}$	v^Γ	$E^{(23)}$	$E^{(35)}$	$E^{(40)}$
A'_1	1	-252.2429	-252.2430	1	-252.2429	-252.2429	-252.2429
	4	-221.8038	-221.8039	2	-221.8038	-221.8038	-221.8038
	5	-209.4944	-209.4947	3	-209.4944	-209.4944	-209.4944
	10	-195.9963	-195.9966	4	-195.9963	-195.9964	-195.9964
	13	-191.2977	-191.2985	5	-191.2977	-191.2982	-191.2982
	17	-184.2974	-184.3296	6	-184.2974	-184.3292	-184.3292
	20	-180.2574	-180.3835	7	-180.2574	-180.3832	-180.3832
	23	-174.4263	-176.0259	8	-174.4263	-176.0328	-176.0349
	26	-170.7992	-172.5179	9	-170.7992	-172.7633	-173.0430
E'	2,3	-229.7992	-229.7994	1	-229.7992	-229.7992	-229.7992
	6,7	-209.3472	-209.3474	2	-209.3472	-209.3472	-209.3472
	8,9	-202.5945	-202.5947	3	-202.5945	-202.5945	-202.5945
	11,12	-193.2318	-193.2327	4	-193.2318	-193.2323	-193.2323
	15,16	-185.4077	-185.4177	5	-185.4077	-185.4173	-185.4173
	18,19	-182.3761	-182.4445	6	-182.3761	-182.4442	-182.4442
	21,22	-177.8792	-178.1071	7	-177.8792	-178.1072	-178.1072
	24,25	-174.3120	-175.7352	8	-174.3120	-175.7430	-175.7456
	27,28	-170.2443	-172.5333	9	-170.2443	-172.7755	-173.0483
	30,31	-167.7239	-170.2487	10	-167.7239	-170.2811	-171.7012
	34,35	-163.6222	-169.2407	11	-163.6222	-170.0677	-170.2497
A'_2	14	-187.7736	-187.7740	1	-187.7736	-187.7736	-187.7736
	29	-169.1949	-170.8118	2	-169.1949	-169.1953	-169.1953
	41	-157.9367	-163.6955	3	-157.9367	-157.9893	-157.9893
	50	-151.4211	-157.9899	4	-151.4211	-151.7638	-151.7638

tadas a la simetría vibracional corresponden al índice con el que se ordenan los niveles obtenidos para un único cálculo realizado con 23 y 36 DGFs, siendo este último número el máximo de funciones a que se puede llegar empleando el método DGF. Los niveles mostrados en las columnas de la parte derecha sin embargo, se han obtenido en cálculos diferentes 23, 35 y 40 DGFs, con la representación irre-

ducible prefijada y su ordenación, en cada uno de ellos, se realiza con los índices v^Γ .

Aunque ciertamente las columnas $E^{(23)}$ de cada tipo de cálculo, muestran que las energías son esencialmente las mismas, es posible llegar a una convergencia más rápida con los cálculos con bases adaptadas a la simetría, en los que, para cada representación irreducible es posible aumentar el número de DGFs con mayor libertad. Nótese, por ejemplo, como los cuatro niveles correspondientes a A'_2 están perfectamente convergidos en el caso de simetrización de la función de onda, cosa que no es verdad, sin embargo, para los mostrados en las columnas de la izquierda.

4.2.2. El Trímero de Neón.

El primero de los sistemas estudiados, además del trímero Ar_3 , es, como ya se indicó antes, Ne_3 . En ambos casos la estructura de equilibrio corresponde a un triángulo equilátero, aunque como era de esperar, para este último, la distribución respecto a dicha posición de equilibrio es mucho más amplia que en el sistema formado con átomos de Ar. Aparte de por la diferencia en masa, *a priori*, uno anticiparía que los estados rovibracionales de Ne_3 experimenten un acoplamiento vibración-rotación mayor. Resulta por tanto un candidato más que interesante en el que comprobar la validez del método propuesto en esta tesis para el estudio de espectros rotacionales.

Precisamente la cuestión del espectro rotacional de Ne_3 ha sido objeto de investigación en artículos que han aparecido en los últimos años. En los mismos, por medio de muy diferentes métodos teóricos, se han calculado los niveles rovibracionales para varios valores del momento angular total $J > 0$ así como las correspondientes funciones de onda y densidades de probabilidad.

Salci *et al.*⁷³ utilizaron un método de elementos finitos (FEM, del inglés *Finite Elements Method*) para obtener el espectro rotacional hasta $J = 3$. En su estudio, consideraron al sistema Ne_3 como un trompo simétrico oblato. A su vez, utilizaron, a modo de referencia, las siguientes expresiones de los niveles de energía correspondientes a un trímero planar simétrico:

$$F_{[v]}(J, \Omega) = B_{[v]}(J(J+1) - \Omega^2/2), \quad (4.18)$$

para aquellos niveles no degenerados provenientes de la representación irreducible

A de $J = 0$, y

$$F_{[v]}(J, \Omega) = B_{[v]}(J(J+1) - \Omega^2/2 \pm \Omega), \quad (4.19)$$

en el caso de niveles degenerados para $J \neq 0$. En las expresiones (4.18) y (4.19), $B_{[v]}$ corresponde a constantes rotacionales obtenidas como promedio en el estado vibracional v , de forma análoga a como se ha hecho en esta tesis en secciones anteriores (véanse por ejemplo los resultados para Ar_3 presentados en la **Sección 2.5.3**). Se encontró en la referencia [73] que la expresión 4.18 permitía describir cualitativamente bien los niveles rovibracionales originados a partir de estados no degenerados, aunque a medida que aumenta la excitación vibracional y el espaciado en energías disminuye, las diferencias con respecto al valor estimado de la expresión analítica se hacen cada vez más importantes. De igual forma se obtuvieron desdoblamientos de consideración debidos a los acoplamientos de Coriolis y la simetría de la molécula, por lo que la validez de la expresión (4.19) para describir los niveles degenerados de $J \neq 0$ es limitada.

Yang *et al.*⁷⁴ estudiaron mediante cálculos dinámicos cuánticos exactos el sistema Ne_3 determinando la existencia de estados rovibracionales ligados hasta $J = 18$. Emplearon para ello una serie de códigos en paralelo denominado ScalIT.^{75,76} Además del cálculo exacto de los niveles rovibracionales, en el que venían incluidos los acoplamientos de Coriolis, los autores intentaron etiquetar dichos estados con los valores de la tercera componente del momento angular total, Ω , en el eje z del sistema fijado al cuerpo. Para ello adoptaron, al revés de como hicieran en el cálculo de las energías, un sistema de referencia en el que dicho eje es perpendicular al plano de la molécula. Con ello, considerando la configuración de trompo simétrico oblató para el caso de Ne_3 , asignaron los correspondientes valores de Ω (K en su

denominación) para un valor de J y v (0 ó 1) dados, en order decreciente de la energía.

De forma análoga a como ya hicieran Salci *et al.*,⁷³ asumieron que, para movimientos vibracionales pequeños, las energías rovibracionales podrían aproximarse de acuerdo a una expresión del tipo:

$$E_{rovib}(v, J, K) \approx B_v J(J+1) - (B_v - C_v) K^2 + E_v, \quad (4.20)$$

donde E_v representa la energía del nivel vibracional correspondiente, y las constantes rotacionales B_v y C_v , sujetas a la condición $B_v > C_v$, dependen del mismo. Ajustando los niveles de energía con $K = 0$ para $J = 0 - 3$ estimaron valores para dichas constantes en los casos $v = 0$ y $v = 1$: $B_0 = 0.15634 \text{ cm}^{-1}$, $C_0 = 0.07570 \text{ cm}^{-1}$, $B_1 = 0.1625 \text{ cm}^{-1}$ y $C_1 = 0.0690 \text{ cm}^{-1}$. Los resultados obtenidos, con $B_1 > B_0$ y $C_1 < C_0$ fueron interpretados como el paso de una geometría planar simétrica a otra más próxima a un trompo oblató. Dicha transición se explicaba además por el mayor grado de deslocalización manifestado por las funciones de onda correspondientes a medida que aumenta la excitación vibracional. Todo ello tiene como consecuencia que la expresión (4.20) deja de tener validez cuando aumenta J y v .

Para situaciones en las que el valor del momento angular total aumenta, se probó a ajustar la energía del estado rotacional más bajo para cada J , en el intervalo $J < 6$, mediante la expresión:

$$E_J = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2, \quad (4.21)$$

donde la ausencia del término de distorsión centrífuga implicaba variaciones de

hasta dos órdenes de magnitud en el correspondiente error de dispersión cuadrática media. En la expresión (4.21) además, se obtenía que $B_e = 0.1012 \text{ cm}^{-1}$ y $D_e = 4.18 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

El análisis que se hacía en la referencia [74] de las funciones de onda de los estados rovibracionales de Ne_3 revelaba que los niveles más bajos para cada J guardaban una semejanza notable con los correspondientes estados vibracionales. Un resultado consistente con lo observado en el **Capítulo 2** para el caso de Ar_3 investigado en esta tesis doctoral.

Finalmente, el otro trabajo reciente sobre el espectro rotacional de Ne_3 que consideraremos aquí es el de la referencia [77]. En el mismo, se utilizó un procedimiento de resolución de la ecuación de Schrödinger utilizando coordenadas hiperangulares (HA) y bases de representación de variable discreta y métodos de elementos finitos ¹.

En los estudios de Ne_3 comentados antes, fueron varios los potenciales utilizados para describir las interacciones en el seno de los agregados de Ne. En todos los casos el potencial quedó restringido al uso de expresiones del tipo aditivo de pares. Aunque, en principio, es posible incluir términos no aditivos de muchos cuerpos, como se hizo por ejemplo en el estudio Chakravarty *et al.*,³⁹ se ha comprobado que los potenciales de pares son más que suficientes para describir adecuadamente el espectro rovibracional y las propiedades estructurales en general de los trímeros de gases nobles.^{20,78–80} Los términos de tres cuerpos en el potencial generan una componente integrable del espacio de fases que está asociada a configuraciones lineales cuyos efectos pueden apreciarse en propiedades tanto clásicas como cuánticas de los trímeros.³⁹ Su contribución es importante en el estudio de sólidos.

¹A este método nos referiremos como HA en consideración a las coordenadas empleadas.

Los dos potenciales de pares utilizados en esta sección son el de tipo Aziz–Slaman⁸¹ (HFD–B), empleado en los trabajos recientes de Salci *et al.*⁷³ y H. Suno⁷⁷ y uno de Lennard–Jones.

Para los primeros, como se mencionó en el **Capítulo 2**, existe una separación del potencial en una parte no–correlacionada y otra correlacionada.

$$U_{Int} = U_{SCF} + U_{Cor}. \quad (4.22)$$

En nuestro caso (potencial de tipo HFD–B) cada término queda expresado como,

$$U_{SCF} = A \exp(-\alpha R + \beta R^2), \quad (4.23)$$

$$U_{Cor} = -F(R)(C_6 R^{-6} + C_8 R^{-8} + C_{10} R^{-10}), \quad (4.24)$$

siendo

$$F(R) = \begin{cases} \exp[-(DR^{-1} - 1)^2], & R < D; \\ 1, & R \geq D, \end{cases} \quad (4.25)$$

Los parámetros involucrados en estas ecuaciones se muestran en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3: Parámetros del potencial HFD–B del Ne₃.

Constantes	Valor
m	20.18 u.m.a.
ϵ	29.35 cm ⁻¹
R_m	3.091 Å
A/ϵ	895717.95
$\alpha \times R_m$	13.86434671
$\beta \times R_m^2$	-0.12993822
D/R_m	1.36000000
$C_6/(\epsilon R_m^6)$	1.21317545
$C_8/(\epsilon R_m^8)$	0.53222749
$C_{10}/(\epsilon R_m^{10})$	0.24570703

El potencial de tipo Lennard–Jones, por su parte, se expresa como,

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (4.26)$$

En los trabajos de Yang *et al.*⁷⁴ y Baccarelli *et al.*,³² se emplearon las siguientes constantes $\epsilon = 24.743267 \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma = 2.749 \text{ Å}$.

Hay que indicar que, además de las ya mencionadas para el potencial, existe una disparidad en los trabajos previos sobre Ne_3 en lo que respecta a la masa utilizada y al tratamiento de las cuestiones relacionadas con la simetría de los niveles rovibracionales. Así, 19.99244 a.m.u. y 20.18 a.m.u. son dos de los valores que se encuentran en dichos estudios para la masa del átomo de Ne. Por analogía con trabajos realizados previamente sobre este sistema empleando la metodología DGF³² usaremos el segundo, indicando, cuando sea necesario, en que momento se compararán resultados obtenidos con valores de la masa diferentes. Asimismo, ya iremos precisando al mostrar los resultados, cuáles han sido las consideraciones respecto a la simetría que adoptaron los autores de los trabajos anteriores utilizados como referencia en esta tesis.

Para los cálculos desarrollados con el método SymDGF se emplearon un total de 50 y 40 DGFs para describir las representaciones irreducibles A_1 y A_2 y la E respectivamente, con la primera Gaussiana se encuentra centrada en 2.38 Å y posteriormente espaciadas a 0.16 Å, generando un total de 18053 funciones base para la representación irreducible A_1 , 15877 para la A_2 y 36790 para la E , garantizando una convergencia adecuada para los niveles vibracionales obtenidos en este trabajo.

En la **Tabla 4.4** se muestran los resultados obtenidos para el potencial de tipo

Tabla 4.4: Comparación para los estados vibracionales, $J = 0$, del Ne_3 entre el método HC, el método desarrollado por Suno,⁷⁷ método HA, el método FEM,⁷³ desarrollado por Salci *et al.*, y el método SymDGF empleando el potencial de Aziz-Slaman⁸¹ de tipo HFD-B. Las energías están dadas en cm^{-1} .

Γ	HC		HA [77]		FEM [73]		SymDGF	
	ℓ	E	v	E	v	E	v^Γ	E
A'_1	0	-51.51	0	-51.51	0	-51.50	1	-51.51
	0	-36.44	1	-36.44	2	-36.43	2	-36.44
	3	-34.22	2	-34.22	4	-34.22	3	-34.35
	0	-31.64	3	-31.64	6	-31.63	4	-31.85
	0	-28.04	4	-28.04	8	-28.04	5	-28.22
	0	-24.09	5	-24.09	10	-24.08	6	-24.14
	0	-22.46	6	-22.46	12	-22.45	7	-22.46
	0	-21.91	7	-21.91	14	-21.90	8	-22.06
	0	-19.22	8	-19.22	18	-19.21	9	-19.17
E'	1	-38.76			1	-38.75	1	-38.76
	1	-34.63			3	-34.63	2	-34.71
	2	-32.42			5	-32.42	3	-32.63
	2	-28.65			7	-28.64	4	-28.87
	1	-24.55			9	-24.54	5	-24.57
	1	-23.46			11	-23.45	6	-23.48
	1	-22.36			13	-22.34	7	-22.44
	1	-20.23			15	-20.23	8	-20.26
	1	-19.65			17	-19.65	9	-19.62
A'_2	3	-20.06			16	-20.05	1	-20.06
	3	-18.50			19	-18.49	2	-18.60

Aziz-Slaman por nuestro método SymDGF en la 9ª columna. Como comparación, la 3ª columna, corresponde a los resultados del método HC que hemos empleado en los Capítulos anteriores para la asignación del número ℓ a los estados rovibracionales en el método DGF. Además, se incluyen, los resultados de los trabajos recientes de Salci *et al.*,⁷³ 7ª columna, desarrollado con un método FEM y Suno,⁷⁷ 5ª columna, donde se emplean coordenadas hiperangulares.

Los resultados a los que se llega empleando el método SymDGF son buenos,

con una diferencia del resto de cálculos que no supera en la mayoría de los casos los 0.1 cm^{-1} y sólo en algunos los 0.3 cm^{-1} . En los cálculos de Suno sólo se indican los valores de energía físicamente permitidos, pertenecientes a la representación irreducible A_1 , quedando la 5ª columna limitada estrictamente a esta simetría. Para este sistema, en el cálculo HC, sólo mostramos el valor del número cuántico ℓ que es el que nos permitirá posteriormente la asignación de simetría de los estados rovibracionales, prescindiendo así de los números cuánticos v_1 y v_2 que sí se dieron a conocer para el Ar_3 . En la tabla también se indica el orden del correspondiente estado dentro de su representación irreducible, v^Γ .

Tabla 4.5: Comparación, a $J = 1$, entre los métodos FEM⁷³ y SymDGF para el Ne_3 . Las energías están dadas en cm^{-1} .

Γ	Ω	FEM [73]	SymDGF					
		E	$\Gamma_v^{\Omega\ell}$	Γ_R	Γ	v^Γ	ℓ	E
A	0	-51.18	A_1	A_2	A'_2	1^{A_1}	0	-51.19
	1	-38.49	A_1/A_2	A_1/A_2	A''_1	1^E	1	-38.52
	1	-38.40	A_1/A_2	A_1/A_2	A''_2	1^E	1	-38.50
	0	-36.08	A_1	A_2	A'_2	2^{A_1}	0	-36.08
E	1	-51.26	E	A_1/A_2	E''	1^{A_1}	0	-51.27
	1	-38.59	E	A_1/A_2	E''	1^E	1	-38.55
	0	-38.43	E	A_2	E'	1^E	1	-38.45
	1	-36.19	E	A_2	E''	2^{A_1}	0	-36.18

Los autores de la referencia [73] consideraron al sistema Ne_3 como perteneciente a la simetría D_{3h} . En su cálculo, el Hamiltoniano, expresado en coordenadas de Jacobi, quedaba separado en dos bloques de simetría, uno simétrico y otro antisimétrico con respecto a la permutación de dos de los tres átomos de Ne. El primer bloque contiene a los estados totalmente simétricos, A_1 , junto con la primera componente de los estados doblemente degenerados E . El bloque antisimétrico, por su parte, contiene a los estados antisimétricos A_2 y la componente restante de los

estados E .

En la **Tabla 4.5** mostramos las comparaciones entre nuestro método y los de Salci *et al.* para $J = 1$. Como se puede apreciar los resultados son muy similares en ambos casos, donde la diferencia nunca supera los 0.1 cm^{-1} . En el método empleado por Salci⁷³ se distingue entre las representaciones irreducibles A_1 , A_2 y E durante el cálculo vibracional, $J = 0$. Posteriormente en el cálculo para momento angular no nulo, sólo identifican las simetrías A y E como mostramos en esta tabla, al igual que en las **Tablas 4.6** y **4.7**. Sin embargo, no todos los estados con simetría A son físicamente aceptables por lo que en nuestro método distinguimos entre los estados que sí lo son, los de representación irreducible A_1 , de los que no lo son, con representación irreducible A_2 . No existe sin embargo *a priori* una receta que nos permita identificar cuál es el estado de A_1 y cuál el de A_2 . El posible carácter de $\Gamma_v^{\Omega\ell}$ y Γ_R sólo adelanta la existencia de ambos estados. De igual forma, las tablas aquí presentadas indican v^Γ , que informa del estado vibracional de cada representación irreducible, del que proviene cada nivel rovibracional.

Una comparación similar, para $J = 2$, se muestra en la **Tabla 4.6**, donde igualmente apreciamos un buen acuerdo entre ambos métodos. Sin embargo la diferencia entre los niveles aumenta hasta valores de 0.15 cm^{-1} . Igualmente distinguimos que no todos los estados identificados con la simetría A son permitidos pues algunos quedan asignados con representación irreducible A_2 . Tal y como se aprecia en la tabla, los niveles que se comparan provienen en su totalidad del primer y segundo estado vibracional de las representaciones irreducibles A_1 y E , y los diferentes valores de Ω posibles con $J = 2$.

El acuerdo entre ambos métodos sigue siendo bueno para $J = 3$, tal y como se muestra en la **Tabla 4.7**, la diferencia más grande asciende en el peor de los

Tabla 4.6: Similar a **Tabla 4.5** para $J = 2$. Las energías están dadas en cm^{-1} .

Γ	Ω	FEM [73]	SymDGF					
		E	$\Gamma_v^{\Omega\ell}$	Γ_R	Γ	v^Γ	ℓ	E
A	0	-50.55	A_1	A_1	A'_1	1^{A_1}	0	-50.56
	2	-38.32	A_1	A_1/A_2	A'_1	1^E	1	-38.20
	2	-38.31	A_1	A_1/A_2	A'_2	1^E	1	-38.16
	1	-37.97	A_1/A_2	A_1/A_2	A''_1	1^E	1	-37.96
	1	-37.69	A_1/A_2	A_1/A_2	A''_2	1^E	1	-37.83
	0	-35.46	A_1	A_1	A'_1	2^{A_1}	0	-35.41
E	2	-50.87	E	A_1/A_2	E'	1^{A_1}	0	-50.88
	1	-50.63	E	A_1/A_2	E''	1^{A_1}	0	-50.64
	2	-38.07	E	A_1/A_2	E'	1^E	1	-38.15
	1	-37.94	E	A_1/A_2	E''	1^E	1	-38.00
	0	-37.77	E	A_1	E'	1^E	1	-37.84
	2	-35.84	E	A_1/A_2	E'	2^{A_1}	0	-35.81
	1	-35.54	E	A_1/A_2	E''	2^{A_1}	0	-35.55

casos hasta 0.26 cm^{-1} . Los dos primeros niveles de la simetría A , calculados con el método DGF y marcados con ^a, son estrictamente degenerados y sólo se distinguen por pertenecer a representaciones irreducibles diferentes, A_1 y A_2 . Esta situación, que ya hemos encontrado para $J = 1, 2$, se repite para los estados rovibracionales del cálculo DGF marcados con ^b. A pesar de estar bien identificados con un nivel vibracional de origen, presentan cierta mezcla entre estados con poca diferencia de energía. Este aparente entrecruzamiento de estados vibracionales y que se hará más evidente con el aumento del momento angular total, disminuye considerablemente al emplear las bases vibracionales simetrizadas. De igual manera se ha observado que la congestión de niveles puede modificarse o controlarse dependiendo de la estrategia que se adopte en el cálculo respecto a los valores de las constantes rotacionales que aparecen en los elementos de matriz del Hamiltoniano rotacional. Así, uno puede ser más o menos flexible con respecto a la estricta igualdad numérica

de, por ejemplo, A y B , con las correspondientes configuraciones triangulares que intervienen en el cálculo de dicha matriz. Por lo general, y como criterio global se ha intentado imponer el menor número de condiciones y restricciones en este aspecto, tratando de no presuponer *a priori* ninguna geometría o tipo de rotor en concreto.

Tabla 4.7: Similar a **Tabla 4.5** para $J = 3$. Las energías están dadas en cm^{-1} .

Γ	Ω	FEM [73]	SymDGF					E
		E	$\Gamma_v^{\Omega\ell}$	Γ_R	Γ	v^Γ	ℓ	
A	3	-50.33	A_1/A_2	A_1/A_2	$A_1''^{\text{a}}$	1^{A_1}	0	-50.35
	3	-50.33	A_1/A_2	A_1/A_2	$A_2''^{\text{a}}$	1^{A_1}	0	-50.35
	0	-49.61	A_1	A_2	A_2'	1^{A_1}	0	-49.62
	2	-37.44	A_1	A_1/A_2	A_1'	1^E	1	-37.44
	2	-37.39	A_1	A_1/A_2	A_2'	1^E	1	-37.29
	1	-37.20	A_1/A_2	A_1/A_2	A_1''	1^E	1	-37.21 ^b
	1	-36.67	A_1/A_2	A_1/A_2	A_2''	1^E	1	-36.81 ^b
	3	-35.38	A_1/A_2	A_1/A_2	A_1''	2^{A_1}	0	-35.29
	3	-35.35	A_1/A_2	A_1/A_2	A_2''	2^{A_1}	0	-35.24
	0	-34.53	A_1	A_2	A_2'	2^{A_1}	0	-34.35
E	2	-49.93	E	A_1/A_2	E'	1^{A_1}	0	-49.94
	1	-49.69	E	A_1/A_2	E'	1^{A_1}	0	-49.70
	3	-37.91	E	A_1/A_2	E''	1^E	1	-37.65
	3	-37.53	E	A_1/A_2	E''	1^E	1	-37.63
	2	-37.27	E	A_1/A_2	E'	1^E	1	-37.25
	1	-37.02	E	A_1/A_2	E''	1^E	1	-37.01 ^b
	0	-36.75	E	A_1/A_2	E'	1^E	1	-36.85
	2	-34.86	E	A_1/A_2	E'	2^{A_1}	0	-34.84
	1	-34.66	E	A_1/A_2	E''	2^{A_1}	0	-34.58

Pasamos ahora a comparar con los resultados del estudio de la referencia [77]. En dicho trabajo, el cálculo se limitó a los estados A_1 del grupo de simetría D_{3h} , los físicamente aceptables para un sistema bosónico. Por ello será a esta representación irreducible a la que restringiremos nuestra comparación. Los niveles obtenidos se agruparon, en la referencia [77], en dos bloques denominados “favorecidos por la

Tabla 4.8: Comparación, a $J = 1$, entre los métodos HA⁷⁷ y SymDGF para el Ne₃. Las energías están dadas en cm⁻¹.

HA [77]		SymDGF				
v	E	Γ	Ω	v^Γ	ℓ	E
0 ⁻	-38.42	A_1''	1	1 ^E	1	-38.50
1 ⁻	-33.70		1	2 ^E	1	-33.83
2 ⁻	-30.60		1	3 ^E	1	-31.14
3 ⁻	-26.33		1	4 ^E	1	-27.35
4 ⁻	-24.12		1	5 ^E	1	-24.13
5 ⁻	-21.05		1	6 ^E	1	-22.16
6 ⁻	-20.86		1	7 ^E	1	-21.16
7 ⁻	-19.64		1	8 ^E	1	-19.42 ^a
8 ⁻	-18.64		1	9 ^E	1	-18.69 ^a
0 ⁺	-19.69	A_1'	0	1 ^{A₂}	3	-19.72
1 ⁺	-17.50		0	2 ^{A₂}	3	-17.35

simetría” $(-1)^J$, que contiene los valores de $\Omega = J, J - 2, \dots, -(J - 2), -J$ y “desfavorecidos por la simetría” $(-1)^{J+1}$ correspondiente a los valores $\Omega = J - 1, J - 3, \dots, -(J - 3), -(J - 1)$. Dicha separación se traduce por tanto en hacer corresponder los valores pares/impares de Ω a uno u otro bloque dependiendo del valor específico del momento angular total.

En la **Tabla 4.8** hemos comparado los resultados de Suno⁷⁷ con los que obtenemos con el método DGF. El acuerdo entre los dos métodos es bastante bueno. La máxima diferencia que se encuentra para los estados $v = 3$ y 5, de la referencia [77] no supera los 1 cm⁻¹. Para el resto de niveles la diferencia permanece por debajo de 0.5 cm⁻¹. Hay que indicar que la comparación entre los dos cálculos no empeora necesariamente a medida que avanzamos en la lista de niveles.

Los estados 8^o y 9^o de la representación A_1'' , para el cálculo DGF marcados en la tabla con ^a, se han etiquetado provenientes de los estados vibracionales 8^E y 9^E respectivamente, sin embargo ambos niveles se encuentran muy mezclados

entre sí y sólo han sido asignados los estados de mayor posibilidad de existencia. Es de destacar que la diferencia en la energía entre estos dos estados vibracionales, aproximadamente 0.6 cm^{-1} (ver **Tabla 4.4**) es muy similar a la divergencia encontrada entre los resultados obtenidos con el método HC y SymDGF. El bloque 1^- , que contiene los niveles $\Omega = 1$, corresponde, de acuerdo a la asignación del método DGF, a la representación irreducible A_1'' . Se obtienen a partir de los estados rovibracionales de la representación E . Por su parte, el bloque 1^+ , del que sólo se muestran sus dos primeros niveles, de energías muy bajas en comparación con los de 1^- , corresponde a A_1' , y se ha obtenido a partir de la representación A_2 del espectro vibracional. No hay, por tanto, participación de la representación A_1 .

Tabla 4.9: Similar a **Tabla 4.8** para $J = 2$. Las energías están dadas en cm^{-1} .

HA [77]		SymDGF				
v	E	Γ	Ω	v^Γ	ℓ	E
0^-	-37.98	A_1''	1	1^E	1	-37.97
1^-	-33.44		1	2^E	1	-33.49
2^-	-30.32		1	3^E	1	-30.59
3^-	-26.02		1	4^E	1	-26.06
4^-	-23.50		1	5^E	1	-23.68
5^-	-20.84		1	6^E	1	-21.30 ^a
6^-	-20.56		1	7^E	1	-21.56 ^a
0^+	-50.56	A_1'	0	1^{A_1}	3	-50.56
1^+	-38.34		2	1^E	3	-38.15
2^+	-33.46		0	2^{A_1}	3	-35.41
3^+	-34.21		2	2^E	3	-33.24
4^+	-32.20		0	3^{A_1}	3	-31.82
5^+	-31.36		2	3^E	3	-30.92
6^+	-28.36		0	4^{A_1}	3	-28.41 ^b
7^+	-27.68		2	4^E	3	-26.08
8^+	-23.93		2	5^E	3	-23.82 ^c
9^+	-23.63		2	5^E	3	-23.73 ^c
10^+	-23.15		0	5^{A_1}	3	-23.54 ^b
11^+	-22.12		0	6^{A_1}	3	-22.18 ^b

La **Tabla 4.9** muestra los resultados para $J = 2$ en comparación con los trabajos de Suno.⁷⁷ El acuerdo entre los resultados de ambos métodos es bueno, donde la diferencia en los casos más desfavorable es aproximadamente 1 cm^{-1} y en la mayoría de los casos inferior a 0.5 cm^{-1} . Nuevamente destacamos que los estados energéticos más altos se encuentran muy mezclados entre ellos haciendo muchas veces difícil su asignación, así mencionado están los estados 6° y 7° de la simetría A_1'' , marcados con **a**. Sin embargo, no siempre hay que ir a los niveles más altos para apreciar estas diferencias: el 7° estado de la simetría A_1' , marcado con **b**, a pesar de estar asignado al estado vibracional 4^{A_1} , presenta grandes mezclas con el estado vibracional 5^{A_1} . Igualmente los estados 11 y 12 presentan mezclas entre los estados vibracionales asociados a ellos, 5^{A_1} y 6^{A_1} . Además, el 9° estado de la representación A_1' está asociado con una parte del estado degenerado 5^E y tiene muy poca mezcla de otros estados vibracionales. Así asignado los estados 9° y 10° , marcados con **c**, se diferencian en los valores de energía y en la orientación de la proyección del momento angular total, Ω . A diferencia de lo obtenido para $J = 1$, en $J = 2$ se aprecia, para las energías estudiadas, la participación de las representaciones A_1 del caso vibracional, mientras que los estados de A_2 se encuentran contribuyendo a energías que no se muestran en la tabla.

En la **Tabla 4.10** presentamos los resultados de los cálculos para $J = 3, 4$ y 5 . La comparación entre ambos métodos se mantiene adecuada siempre inferior a los 0.5 cm^{-1} y en los casos más desfavorables próximo a 1 cm^{-1} . El aumento de los estados rovibracionales con niveles vibracionales mezclados, estados marcados con **a** y **b**, se hace más visible haciendo más complicada la asignación de la simetría del método DGF. El hecho de haber usado una base simetrizada para las funciones vibracionales ayuda para discernir y caracterizar el espectro rovibracional en este

Tabla 4.10: Similar a **Tabla 4.8** para $J = 3, 4, 5$. Las energías están dadas en cm^{-1} .

HA [77]		SymDGF					HA [77]		SymDGF				
v	E	Γ	Ω	v^Γ	ℓ	E	v	E	Γ	Ω	v^Γ	ℓ	E
$J = 3$													
0^-	-50.34	A_1''	3	1^{A_1}	0	-50.35	6^-	-25.97		1	4^E	1	-27.82 ^b
1^-	-36.68		1	1^E	1	-36.82	7^-	-25.37		3	4^{A_1}	0	-27.65 ^a
2^-	-35.37		3	2^{A_1}	0	-35.26							
3^-	-32.51		3	3^{A_1}	3	-31.76 ^a	0^+	-37.41	A_1'	2	1^E	1	-37.27
4^-	-30.54		1	2^E	1	-30.86 ^b	1^+	-32.00		2	2^E	1	-32.00
5^-	-29.29		1	3^E	1	-29.78 ^b	2^+	-28.08		2	3^E	1	-28.22 ^b
$J = 4$													
0^-	-49.08	A_1''	3	1^{A_1}	0	-49.09	0^+	-48.36	A_1'	0	1^{A_1}	0	-48.37
1^-	-36.22		1	1^E	1	-35.70	1^+	-36.90		4	1^E	1	-36.97
2^-	-34.09		3	2^{A_1}	0	-34.09	2^+	-36.21		2	1^E	1	-36.04
3^-	-32.24		1	2^E	1	-32.23	3^+	-33.73		0	2^{A_1}	0	-34.04
4^-	-29.69		3	3^{A_1}	3	-30.00 ^a	4^+	-33.10		4	2^E	1	-31.83 ^b
5^-	-28.86		1	3^E	1	-29.45 ^b	5^+	-31.40		4	2^E	1	-31.30
6^-	-25.22		3	5^{A_1}	0	-25.15 ^a	6^+	-30.83		2	3^E	1	-30.23 ^b
							7^+	-28.11		0	3^{A_1}	3	-28.15 ^a
$J = 5$													
0^-	-47.52	A_1''	3	1^{A_1}	0	-47.52	8^-	-24.86		3	5^{A_1}	0	-24.57
1^-	-36.73		5	1^E	1	-36.17							
2^-	-33.81		1	1^E	1	-33.77	0^+	-35.04	A_1'	4	1^E	1	-35.47
3^-	-32.60		3	2^{A_1}	0	-32.63	1^+	-34.19		2	1^E	1	-34.60
4^-	-31.87		1	2^E	1	-31.47 ^b	2^+	-30.07		4	2^E	1	-30.45 ^b
5^-	-29.31		5	3^E	1	-29.86 ^b	3^+	-27.03		2	3^E	1	-27.48 ^b
6^-	-28.38		3	3^{A_1}	3	-28.11 ^a	4^+	-25.86		4	3^E	1	-25.91 ^a
7^-	-25.87		3	4^{A_1}	3	-25.86 ^a							

tipo de situaciones con entrecruzamientos tan marcados entre niveles

En otro de los trabajos recientes ya mencionados, realizado por Yang *et al.*,⁷⁴ utilizan un potencial de tipo Lennard–Jones para describir las interacciones interatómicas. Es en este trabajo donde hacen uso de la otra masa para el átomo de Ne que especificamos al principio de la sección, así que los resultados, no se sólo se verán afectados por el método empleado sino también por el valor de la masa

empleada.

Tabla 4.11: Comparación para los estados vibracionales, $J = 0$, del Ne_3 entre los resultados de la referencia [74], desarrollado por Yang *et al.*, y el método SymDGF empleando un potencial de Lennard–Jones. Las energías están dadas en cm^{-1} y se incluyen los niveles en función del parámetro ϵ de dicho potencial.

Ref. [74]			SymDGF				
Γ_Y	E	E/ϵ	Γ	v^Γ	ℓ	E	E/ϵ
A^+	-42.36	-1.7121	A_1	1	0	-42.55	-1.7196
	-30.09	-1.2162		2	0	-30.26	-1.2230
	-28.10	-1.1356		3	3	-28.40	-1.1476
	-25.52	-1.0314		4	0	-25.93	-1.0478
	-22.11	-0.8935		5	0	-22.52	-0.9100
	-19.17	-0.7747		6	0	-19.42	-0.7848
			A_2	1	3	-16.68	-0.6741
			E	1	1	-32.09	-1.2970
				2	1	-28.77	-1.1629
				3	2	-26.64	-1.0767

De acuerdo al tratamiento seguido en referencia [74], el grupo completo de simetría de inversión y permutación nuclear para Ne_3 es G_{12} , isomórfico al grupo puntual D_{3h} . Al utilizar coordenadas de Jacobi queda reducido sin embargo a G_4 que es entonces isomórfico al C_{2v} . Los autores distinguen entre cuatro representaciones irreducibles que etiquetan como A^\pm o B^\pm dependiendo de si se trata de permutaciones simétricas (A) o antisimétricas (B), y de si la paridad de inversión es par (+) o impar(-). Los estados permitidos físicamente pertenecen a A^\pm , aunque advierten de que no todos los estados de estos dos bloques correlacionan con la representación irreducible totalmente simétrica de G_{12} . La base utilizada estaba expresada en función de coordenadas de Jacobi adaptadas a la simetría respetando la correspondiente a la permutación de sólo dos de las tres partículas idénticas implicadas. Es por ello por lo que para la asignación e identificación de

los estados que realmente pertenezcan a la representación irreducible totalmente simétrica tuvieron que esbozar las autofunciones de los autoestados en coordenadas hiperesféricas.

La **Tabla 4.11** muestra los valores de los estados vibracionales para el potencial de Lennard–Jones, en comparación con los resultados de Yang *et al.*⁷⁴ La tabla incluye la expresión de las energías en función del parámetro ϵ del potencial de Lennard–Jones. Vemos que, en la referencia [74], solo reportan los estados físicamente permitidos para $J = 0$: en su caso los estados A^+ y en el caso del método DGF, A_1 . Teniendo en cuenta la diferencia de masa que existe entre ambos métodos, acá analizados, podemos decir que el acuerdo alcanzado es bastante bueno, con 0.5 cm^{-1} como discrepancia máxima entre los niveles.

Tabla 4.12: Similar a la **Tabla 4.11** para $J = 1$.

Ref. [74]		SymDGF				
Γ_Y	E/ϵ	Γ	Ω	v^Γ	ℓ	E/ϵ
A^-	-1.2755	A_1	1	1^E	1	-1.2871
–	–		1	2^E	1	-1.1316
A^+	-1.6994 ^a	A_2	0	1^{A_1}	0	-1.7070
A^-	-1.2833		1	1^E	1	-1.2882
A^+	-1.2012 ^a		0	2^{A_1}	0	-1.2085
–	–		1	2^E	1	-1.1396
A^+	-1.0857		0	3^{A_1}	3	-1.1019
B^-	-1.7027 ^a	E	1	1^{A_1}	0	-1.7103
A^-	-1.7026 ^a		1	1^{A_1}	0	-1.7103
–	–		1	1^E	1	-1.2887
–	–		0	1^E	1	-1.2845
B^-	-1.2066 ^a		1	2^{A_1}	0	-1.2143
A^-	-1.2065 ^a		1	2^{A_1}	0	-1.2122
–	–		1	2^E	1	-1.1443
–	–		0	2^E	1	-1.1256

La comparación para $J = 1$ se presenta en la **Tabla 4.12**. Como apreciamos

los resultados estan en un buen acuerdo númerico manteniendo diferencias similares a las vistas en la **Tabla 4.11**. Los niveles marcados con ^a son los únicos de la referencia [74] a los que se les asignó un valor del número cuántico Ω (K en la referencia indicada), lo que nos facilitó su identificación. Se presentaron en una tabla aparte (Tabla VII) de dicho trabajo. Exceptuando los estados con simetría B^- , en la **Tabla 4.12**, el resto de niveles se encuentran asignados a las representaciones irreducibles permitidas, A^\pm , bajo las consideraciones hechas por Yang *et al.*⁷⁴ y se muestran en la Tabla III de la referencia citada. Sin embargo, vemos que el método DGF indica que casi todos estos estados rovibracionales corresponden a simetrías A_2 o E que no son permitidas físicamente para sistemas bosónicos, sólo uno de ellos, el de energía -1.2755ϵ , es verdaderamente aceptable. Una posible explicación de esta aparente contradicción pudiera estar en el aviso formulado por los autores de la referencia [74], de que, si bien, todos los estados, físicamente aceptables deberían encontrarse en los grupos A de su clasificación, no todos los que pertenecieran a ese bloque son totalmente simétricos en el grupo G_{12} .

Las **Tablas 4.13** y **4.14** muestran los resultados para $J = 2$ y $J = 3$ respectivamente. Como ya ocurriera con $J = 1$, de nuevo, algunos de los estados que, de acuerdo con la asignación hecha según el método DGF, pertenecen a las representaciones irreducibles A_2 y E , quedan asignados, según la referencia [74] al bloque A . Además, existen algunos estados rovibracionales, cuya existencia predice el cálculo DGF, que no aparecen en el cálculo de Yang *et al.*,⁷⁴ como por ejemplo el 5  estado de la representación irreducible A_1 del cálculo DGF.

Ahora, los dos estados rovibracionales marcados con ^b, en cada una de las tablas para $J = 2$ y $J = 3$, presentan una característica particular, a pesar de estar definidos con las simetrías A^\pm , según los trabajos de la referencia [74], no son física-

Tabla 4.13: Similar a la **Tabla 4.11** para $J = 2$.

Ref. [74]		SymDGF				
Γ_Y	E/ϵ	Γ	Ω	v^Γ	ℓ	E/ϵ
A^+	-1.6741 ^a	A_1	0	1^{A_1}	0	-1.6820
A^+	-1.2727		2	1^E	1	-1.2751
A^-	-1.2461		1	1^E	1	-1.2603
A^+	-1.1763 ^a		0	2^{A_1}	0	-1.1810
—	—		2	2^E	1	-1.1278
A^-	-1.0566		1	2^E	1	-1.0882
A^+	-1.0204		0	3^{A_1}	3	-1.0479
A^+	-1.2634	A_2	2	1^E	1	-1.2742
—	—		1	1^E	1	-1.2632
—	—		2	2^E	1	-1.1179
A^-	-1.0517		1	2^E	1	-1.0755
B^+	-1.6872 ^a	E	2	1^{A_1}	0	-1.6950
A^+	-1.6872 ^a		2	1^{A_1}	0	-1.6950
B^-	-1.6774 ^a		1	1^{A_1}	0	-1.6853
A^-	-1.6773 ^a		1	1^{A_1}	0	-1.6851
—	—		2	1^E	1	-1.2743
—	—		1	1^E	1	-1.2647
—	—		0	1^E	1	-1.2592
B^+	-1.1924 ^a		2	2^{A_1}	0	-1.1998
A^+	-1.1925 ^{a,b}		2	2^{A_1}	0	-1.1991
B^-	-1.1788 ^a		1	2^{A_1}	0	-1.1884
A^-	-1.1787 ^{a,b}		1	2^{A_1}	0	-1.1832
—	—		2	2^E	1	-1.1179
—	—		1	2^E	1	-1.0955
—	—		0	2^E	1	-1.0773

mente permitidos al no tener una función de onda, en coordenadas hiperesféricas, simétrica a seis ejes azimutales. Hay que indicar además que estos estados tienen una energía muy similar a niveles adyacentes con simetrías B^\pm . Dado el buen resultado obtenido en las comparaciones presentadas antes con otros estudios sobre el sistema cabe quizás preguntarse si existe algún tipo de indeterminación en el proceso de asignación seguido en el caso de la referencia [74].

Tabla 4.14: Similar a la **Tabla 4.11** para $J = 3$.

Ref. [74]		SymDGF				
Γ_Y	E/ϵ	Γ	Ω	v^Γ	ℓ	E/ϵ
A^-	-1.6656 ^a	A_1	3	1^{A_1}	0	-1.6737
A^+	-1.2373		2	1^E	1	-1.2403
A^-	-1.2051		1	1^E	1	-1.2200
A^-	-1.1736 ^a		3	2^{A_1}	0	-1.1808
B^-	-1.6656 ^a	A_2	3	1^{A_1}	0	-1.6737
A^+	-1.6363 ^a		0	1^{A_1}	0	-1.6444
—	—		2	1^E	1	-1.2369
—	—		1	1^E	1	-1.2259
B^-	-1.1742 ^a	3	2^{A_1}	0	-1.1810	
A^+	-1.1379 ^a		0	2^{A_1}	0	-1.1406
B^+	-1.6492 ^a	E	2	1^{A_1}	0	-1.6574
A^+	-1.6492 ^a		2	1^{A_1}	0	-1.6574
B^-	-1.6396 ^a		1	1^{A_1}	0	-1.6479
A^-	-1.6394 ^a		1	1^{A_1}	0	-1.6475
A^-	-1.2563		3	1^E	1	-1.2556
A^-	-1.2425		3	1^E	1	-1.2555
—	—		2	1^E	1	-1.2369
—	—		1	1^E	1	-1.2286
—	—		0	1^E	1	-1.2209
B^+	-1.1510 ^a		2	2^{A_1}	0	-1.1611
A^+	-1.1511 ^{a,b}		2	2^{A_1}	0	-1.1588
B^-	-1.1453 ^a		1	2^{A_1}	0	-1.1509
A^-	-1.1447 ^{a,b}		1	2^{A_1}	0	-1.1417

Como parte del estudio seguido por los autores de la referencia [74] hemos determinado las constantes rotacionales para los dos primeros estados vibracionales físicamente aceptables, pertenecientes a la representación irreducible A_1 . Los resultados son mostrados en la **Tabla 4.15**. Como ya hiciéramos en el caso de Ar3, los valores de las constantes se presentan en MHz y no en cm^{-1} como hiciesen Yang *et al.*⁷⁴ Podemos apreciar que para el primer estado los resultados están en un buen acuerdo con una diferencia entre los valores de B y C próxima a los 30 MHz, que

bien podría deberse a que ambos métodos emplean masas de los átomos diferentes. La comparación con el segundo estado ya no es buena, pues las diferencias ascienden a más de 300 MHz para C y superior a los 900 MHz para B . Cabría hablar en este caso quizás de la diferencia en la forma de determinación de dichas constantes.

Tabla 4.15: Constantes rotacionales, en MHz, obtenidos para los dos primeros estados de la simetría A_1 del Ne_3 empleando el potencial de Lennard–Jones.

método SymDGF			Ref. [74]		
v^Γ	\overline{B}	C	n	B	C
1^{A_1}	4653.6	2231.0	0	4687.0	2269.4
2^{A_1}	5762.9	1713.2	1	4871.6	2068.6

4.2.3. El H_3^+ .

El último de los sistemas investigados en esta tesis es H_3^+ . Su importancia en el contexto de la Astrofísica ha llevado a algunos autores a hablar directamente de la Química del H_3^+ .⁷² La molécula en cuestión carece de estados electrónicos estables a excepción de un estado triplete cercano al segundo límite de disociación. Además, como la configuración de equilibrio en el mínimo de energía tiene geometría de triángulo equilátero, carece también de momento dipolar permanente. Por ello, en principio, no tiene transiciones rotacionales permitidas.⁸² Por otro lado, en lo que respecta a su espectro vibracional, el modo de elongación ν_1 es totalmente simétrico, por lo que al excitarlo el dipolo sigue siendo cero. Es el otro modo, ν_2 , correspondiente a un movimiento doblemente degenerado de elongación-curvamiento, el que posee un dipolo de transición de unos 0.23 Debye.⁸² Por consiguiente, el acoplamiento entre vibración y rotación de este sistema tiene lugar según este modo, y viene representado por el ya mencionado momento vibracional angular ℓ_2 , que puede tomar valores $-\nu_2, -\nu_2 + 2 \dots \nu_2 - 2, \nu_2$. Como resultado de todo ello, el espectro infrarrojo de vibración-rotación en el que se producen cambios en el número de cuantos ν_2 de la vibración ν_2 constituye la única vía para poder detectar experimentalmente, bien en el laboratorio o por medio de observaciones astronómicas, al sistema H_3^+ .

La caracterización precisa y rigurosa de dicho espectro de vibración-rotación es pues crucial. A los primeros trabajos teóricos de los años 80⁸³ siguió una serie de observaciones experimentales que permitió identificar las bandas fundamentales de cada una de las variantes isotópicas de H_3^+ . La razón de que el progreso en la caracterización de más bandas no fuera inicialmente más rápido hay que buscarla en las dificultades que existen para poder mantener sin que se destruyan los iones

en celdas de descarga eléctricas y en la naturaleza de la molécula. El H_3^+ tiene modos vibracionales muy anarmónicos y se distorsiona fácilmente debido a términos centrífugos cuando se le excita rotacionalmente. Su masa tan reducida, por otro lado, hace que los niveles rovibracionales asociados a cada banda vibracional estén muy espaciados, obligando a extender mucho el intervalo de frecuencias en el dispositivo experimental y poder obtener así un número razonable de líneas con las que poder caracterizar el espectro. De entre los métodos teóricos desarrollados para el estudio de dicho espectro, destacan los cálculos realizados por el profesor Tennyson y colaboradores.⁸⁴⁻⁸⁶

Nuestro acercamiento al problema es mucho más modesto que una determinación completa de dichas líneas espectrales y debe ser entendida en el contexto de prueba y puesta a punto del método propuesto en esta tesis. En ese sentido, el sistema H_3^+ constituye sin duda uno de los mejores tests posibles.

Para el caso del $\text{H}_3^+(1^1A')$ se empleó el potencial desarrollado por Aguado *et al.*,⁴⁵ compuesto de un potencial de tipo DIM⁸⁷⁻⁸⁹ (del inglés *diatomics-in-molecules*) y un potencial no aditivo de tres cuerpos.

De forma general quedaría expresado como,

$$V_{\text{H}_3^+} = V_{\text{DIM}} + \sum_L^{l_{\text{máx}}} V_{\text{ABC}}^{(3)L}(R_{\text{AB}}, R_{\text{AC}}, R_{\text{BC}}), \quad (4.27)$$

donde V_{DIM} es el menor autovalor de la matriz simétrica 3×3 , correspondiente a

la aproximación DIM, dados por,

$$\begin{aligned}
H_{11} &= V_{AB}^{H_2, 1\Sigma_g^+} - 2V_H + \frac{1}{2} \left[V_{AC}^{H_2^+, 2\Sigma_g^+} + V_{AC}^{H_2^+, 2\Sigma_u^+} + V_{BC}^{H_2^+, 2\Sigma_g^+} + V_{BC}^{H_2^+, 2\Sigma_u^+} \right] \\
H_{22} &= V_{AC}^{H_2, 1\Sigma_g^+} - 2V_H + \frac{1}{2} \left[V_{AB}^{H_2^+, 2\Sigma_g^+} + V_{AB}^{H_2^+, 2\Sigma_u^+} + V_{BC}^{H_2^+, 2\Sigma_g^+} + V_{BC}^{H_2^+, 2\Sigma_u^+} \right] \\
H_{33} &= V_{BC}^{H_2, 1\Sigma_g^+} - 2V_H + \frac{1}{2} \left[V_{AB}^{H_2^+, 2\Sigma_g^+} + V_{AB}^{H_2^+, 2\Sigma_u^+} + V_{AC}^{H_2^+, 2\Sigma_g^+} + V_{AC}^{H_2^+, 2\Sigma_u^+} \right] \\
H_{12} &= H_{21} = \frac{1}{2} \left[V_{BC}^{H_2^+, 2\Sigma_u^+} - V_{BC}^{H_2^+, 2\Sigma_g^+} \right] \\
H_{13} &= H_{31} = \frac{1}{2} \left[V_{AC}^{H_2^+, 2\Sigma_u^+} - V_{AC}^{H_2^+, 2\Sigma_g^+} \right] \\
H_{23} &= H_{32} = \frac{1}{2} \left[V_{AB}^{H_2^+, 2\Sigma_u^+} - V_{AB}^{H_2^+, 2\Sigma_g^+} \right]
\end{aligned}$$

donde los términos $V_{AB}^{H_2, 1\Sigma_g^+}$ y $V_{AB}^{H_2, (2\Sigma_g^+, 2\Sigma_u^+)}$ corresponden a potenciales de pares de H_2 en el estado $1\Sigma_g^+$ y de H_2^+ en el estado $2\Sigma_g^+$ o $2\Sigma_u^+$ entre los átomos A y B, y V_H es la energía del estado $2S$ del átomo de $H(1s)$ (-109737 cm^{-1}).

La energía de dos cuerpos V_{AB} (incluyendo la repulsión nuclear), puede escribirse como la suma de dos términos

$$V_{AB} = V_{SR} + V_{LR}, \quad (4.28)$$

donde V_{SR} prevalece para distancias interatómicas pequeñas (el corto alcance del potencial), el cual debe cumplir la siguiente condición

$$\lim_{R_{AB} \rightarrow 0} V_{AB} = \lim_{R_{AB} \rightarrow 0} V_{SR} \rightarrow \infty. \quad (4.29)$$

Una alternativa a esto es tomar V_{SR} como una barrera Coulombiana,

$$V_{SR} = c_0 \frac{e^{-\alpha R_{AB}}}{R_{AB}}, \quad (\alpha, c_0 > 0). \quad (4.30)$$

Para el potencial V_{LR} es tomada una expansión de orden I en funciones ρ_{AB}

$$V_{LR} = \sum_{i=1}^I c_i \rho_{AB}^i, \quad (4.31)$$

tal que V_{LR} tiende a cero cuando la distancia internuclear R_{AB} tiende a cero o infinito. Las funciones introducidas por Rydberg⁹⁰

$$\rho_{AB}(R_{AB}) = R_{AB} e^{-\beta_{AB}^{(N)} R_{AB}}, \quad (\beta_{AB}^{(N)} > 0), \quad (4.32)$$

cumplen con estas restricciones. Los parámetros $c_i, i = 0, 1, \dots, I$, α y $\beta_{AB}^{(2)}$ son determinados por ajuste de las energías *ab-initio*.

Una de las mayores complicaciones al ahora de utilizar el potencial viene a la hora de utilizar las coordenadas de pares y las correspondientes DGF de nuestro método. Para ello se seguirá un tratamiento similar al descrito en el **Subepígrafe 2.1.2**. Como ejemplo del desarrollo de cada elemento de matriz del potencial, nos fijamos en el elemento H_{11} , que se expresa de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{l_1 l_2 l_3} | H_{11} | \phi_{l'_1 l'_2 l'_3} \rangle &= \langle \varphi_{l_1} | V_{AB}^{H_2, 1\Sigma_g^+} | \varphi_{l'_1} \rangle s_{l_2 l'_2} s_{l_3 l'_3} - 2V_H s_{l_1 l'_1} s_{l_2 l'_2} s_{l_3 l'_3} \\ &+ \frac{1}{2} \left[\langle \varphi_{l_2} | V_{AC}^{H_2^+, 2\Sigma_g^+} | \varphi_{l'_2} \rangle s_{l_1 l'_1} s_{l_3 l'_3} + \langle \varphi_{l_2} | V_{AC}^{H_2^+, 2\Sigma_u^+} | \varphi_{l'_2} \rangle s_{l_1 l'_1} s_{l_3 l'_3} \right. \\ &\quad \left. + \langle \varphi_{l_3} | V_{BC}^{H_2^+, 2\Sigma_g^+} | \varphi_{l'_3} \rangle s_{l_1 l'_1} s_{l_2 l'_2} + \langle \varphi_{l_3} | V_{BC}^{H_2^+, 2\Sigma_u^+} | \varphi_{l'_3} \rangle s_{l_1 l'_1} s_{l_2 l'_2} \right]. \quad (4.33) \end{aligned}$$

Una vez construída la matriz del potencial DIM se procede a resolver el problema de autovalores y autovectores, eligiendo posteriormente el autovalor más bajo que caracterizará las interacciones de pares de todo el sistema.

El potencial de tres cuerpos está escrito como un desarrollo de orden K en

productos de funciones que decaen exponencialmente con la distancia. Por lo tanto, $V_{ABC}^{(3)L}$ desaparece para el límite de disociación y cuando las distancias internucleares tiendan a cero, la expresión de dicho término es:

$$V_{ABC}^{(3)L}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{ijk}^K d_{ijk}^L \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k. \quad (4.34)$$

Las variables ρ_{AB} , ρ_{AC} y ρ_{BC} son formas modificadas de las funciones de Rydberg descritas para el potencial de largo alcance de dos cuerpos, pero con diferente parámetro exponencial

$$\rho_{AB}(R_{AB}) = R_{AB} e^{-\beta_{AB}^{(3)} R_{AB}}, \quad (\beta_{AB}^{(3)} > 0). \quad (4.35)$$

El tratamiento, al aplicar el método DGF, del término de tres cuerpos es similar al descrito en el **Subepígrafe 2.1.2** para el Ar_3 .

Dado lo extenso de los parámetros utilizados en la expresión de dicho potencial referimos al lector a las Tablas I, II, III y V de la referencia [45]

Para este sistema, en el cálculo del método SymDGF, se emplearon un total de 45 DGFs para describir todas las representaciones irreducibles (A_1 , A_2 , E), donde la primera se encuentra centrada en 0.31 Å y posteriormente se espacian a 0.04 Å, generando un total de 11465 funciones base para la representación irreducible A_1 , 9801 para la A_2 y 42442 para la E , que garantizan la convergencia de los niveles vibracionales mostrados en la **Tabla 4.16**.

En dicha tabla se muestran los resultados de los cálculos con el método SymDGF en la 4ª columna en comparación con los resultados reportados por Aguado *et al.* en la referencia [45] empleando el método HC que se ha utilizado también en la

Tabla 4.16: Comparación para los estados vibracionales, $J = 0$, entre el método HC,⁴⁵ desarrollado por Aguado *et al.*, y el método SymDGF para el H_3^+ . Las columnas 6^a y 7^a muestran las constantes rotacionales, $\bar{B} = \frac{A+B}{2}$ y C , para cada uno de los estados determinados con el método DGF. $|\Delta E|$ es la diferencia en energías entre los resultados DGF y HC. Las energías y constantes rotacionales están dadas en cm^{-1} .

Γ	HC [45]		SymDGF				$ \Delta E $
	(v_1, v_2^ℓ)	E	v^Γ	E	\bar{B}	C	
A'_1	$(0,0^0)$	0.00	1	0.00	43.49	20.37	0.0
	$(1,0^0)$	3179.08	2	3178.38	42.45	19.77	0.7
	$(0,2^0)$	4777.61	3	4775.79	46.00	18.15	1.8
	$(2,0^0)$	6263.57	4	6262.16	41.48	19.17	1.4
	$(0,3^3)^a$	7284.47	5	7281.73	47.78	17.04	2.7
	$(1,2^0)$	7769.27	6	7766.76	44.35	17.52	2.5
	$(0,4^0)$	8999.82	7	8996.52	53.75	16.24	3.3
	$(3,0^0)$	9253.95	8	9251.83	40.62	18.55	2.1
	$(1,3^3)^b$	9967.84	9	9964.50	49.00	16.35	3.3
	$(2,2^0)$	10593.59	10	10590.47	44.31	16.92	3.1
	$(0,5^3)^c$	10920.06	11	10917.27	71.66	15.29	2.8
	$(1,4^0)$	11813.23	12	11809.39	53.96	15.71	3.8
E'	$(0,1^1)$	2521.08	1	2520.10	44.08	19.18	1.0
	$(0,2^2)$	4997.53	2	4995.62	44.80	18.06	1.9
	$(1,1^1)$	5554.59	3	5552.93	43.13	18.57	1.7
	$(0,3^1)$	7004.97	4	7002.35	48.47	17.15	2.6
	$(1,2^2)$	7870.02	5	7867.45	44.28	17.43	2.6
	$(2,1^1)$	8488.87	6	8486.52	42.35	17.95	2.3
	$(0,4^2)$	9111.12	7	9107.77	54.23	16.18	3.4
	$(1,3^1)$	9652.54	8	9649.12	47.97	16.23	3.4
	$(0,4^4)$	9996.95	9	9993.57	45.89	16.38	3.4
	$(2,2^2)$	10645.36	10	10642.13	44.42	16.75	3.2
	$(1,4^2)$	10859.62	11	10856.68	69.42	15.31	2.9
	$(3,1^1)$	11324.39	12	11321.36	41.84	17.29	3.0
	$(1,4^2)$	11656.24	13	11652.49	58.75	15.41	3.8
A'_2	$(0,3^3)^a$	7492.44	1	7489.65	44.55	17.00	2.8
	$(1,3^3)^b$	10209.54	2	10206.09	44.27	16.37	3.4
	$(0,5^3)^c$	11527.62	3	11523.51	50.55	15.32	4.1

presente tesis. Las diferencias en energía, $|\Delta E|$, de ambos métodos se encuentra en la 8ª columna de esta tabla. Es de apreciar el buen acuerdo que se alcanza en los resultados donde la mayor diferencia no supera los 4.5 cm^{-1} en ningún caso. Como se destaca en la 2ª columna con los superíndices a , b y c , donde se asignan los números cuánticos (v_1, v_2^ℓ) del método HC, existen niveles que tienen una asignación idéntica. La razón de esta aparente multiplicidad es, tal como se comentó en la **Sección 2.4**, que no son estos números cuánticos totalmente buenos, como sí lo sería sin embargo, el momento angular total, J , y la simetría. Pero permite al menos cierta identificación para los autoestados obtenidos en el cálculo HC. En esta tabla se presentan, además, las constantes rotacionales, \overline{B} y C , determinadas con el método SymDGF, 6ª y 7ª columnas respectivamente. El objetivo de expresar estas en cm^{-1} y no en MHz como se ha hecho anteriormente en esta tesis es meramente para facilitar algunos análisis que se realizarán posteriormente en esta sección.

Los cálculos para $J = 1$ son comparados en la **Tabla 4.17** en la que hemos realizado la asignación de la simetría de los niveles rovibracionales del método SymDGF, y por tanto su posible comparación con el método HC, como se describió en la **Sección 2.3**. Para el espectro obtenido con el método HC se ha seguido un procedimiento similar al comentado para $J = 0$ (ver **Tabla 4.16**) a la asignación de los números (v_1, v_2^ℓ) . El valor de Ω se ha decidido a partir de las expresiones que la ligán con G , ℓ y $n_{\text{máx}}$ (ver **Sección 2.4**). Como se puede apreciar, los valores de Ω para cada autoestado son idénticos en los dos métodos y se sigue manteniendo la misma relación existente entre $(v_1, v_2^\ell) \iff v^\Gamma$ vista en la **Tabla 4.16**.

El acuerdo encontrado para las energías correspondientes a las representaciones irreducibles A'_2 y E' es realmente bueno, con menos de 1 % de diferencia entre

Tabla 4.17: Similar a la **Tabla 4.16** para $J = 1$. Las energías están dadas en cm^{-1} .

Γ	HC			SymDGF			
	(v_1, v_2^ℓ)	Ω	E	v^Γ	Ω	E	$ \Delta E $
A'_2	(0,0 ⁰)	0	86.97	1 ^{A₁}	0	86.44	0.5
	(1,0 ⁰)	0	3263.94	2 ^{A₁}	0	3262.71	1.2
	(0,2 ⁰)	0	4869.57	3 ^{A₁}	0	4865.84	3.7
	(2,0 ⁰)	0	6346.48	4 ^{A₁}	0	6344.66	1.8
	(0,3 ³) ^a	0	7379.96	5 ^{A₁}	0	7375.52	4.4
	(1,2 ⁰)	0	7857.92	6 ^{A₁}	0	7853.89	4.0
A''_2	(0,1 ¹)	1	2616.35	1 ^E	1	2583.30	33.1
	(0,2 ²)	1	4994.29	2 ^E	1	5053.29	59.0
	(1,1 ¹)	1	5645.02	3 ^E	1	5614.76	30.3
	(0,3 ¹)	1	7081.82	4 ^E	1	7069.06	12.8
	(1,2 ²)	1	7872.36	5 ^E	1	7923.68	51.3
	(2,1 ¹)	1	8575.07	6 ^E	1	8547.18	27.9
E'	(0,1 ¹)	0	2609.21	1 ^E	0	2607.12	2.1
	(0,2 ²)	0	5087.09	2 ^E	0	5083.74	3.4
	(1,1 ¹)	0	5640.80	3 ^E	0	5638.06	2.7
	(0,3 ¹)	0	7101.85	4 ^E	0	7097.38	4.5
	(1,2 ²)	0	7958.52	5 ^E	0	7954.52	4.0
	(2,1 ¹)	0	8573.50	6 ^E	0	8570.20	3.3
E''	(0,0 ⁰)	1	64.13	1 ^{A₁}	1	63.78	0.4
	(0,1 ¹)	1	2547.83	1 ^E	1	2581.45	33.6
	(1,0 ⁰)	1	3241.56	2 ^{A₁}	1	3240.54	1.0
	(0,2 ⁰)	1	4841.81	3 ^{A₁}	1	4840.43	1.4
	(0,2 ²)	1	5124.75	2 ^E	1	5062.29	62.5
	(1,1 ¹)	1	5584.53	3 ^E	1	5612.65	28.1
	(2,0 ⁰)	1	6324.47	4 ^{A₁}	1	6322.86	1.6
	(0,3 ¹)	1	7045.64	4 ^E	1	7062.39	16.8
	(0,3 ³) ^a	1	7324.23	5 ^{A₁}	1	7346.88	22.7
	(0,3 ³) ^a	1	7571.37	1 ^{A₂}	1	7551.68	19.7
	(1,2 ⁰)	1	7839.99	6 ^{A₁}	1	7833.36	6.6
	(1,2 ²)	1	7989.16	5 ^E	1	7933.40	55.8
	(2,1 ¹)	1	8520.62	6 ^E	1	8544.74	24.1

^aLa asignación de estos números cuánticos en el método HC es discutida en el texto.

ambos métodos. En similares términos resulta la comparación para algunos de los estados correspondientes a la representación E'' , como los $(0, 0^0)$, $(1, 0^0)$, $(0, 2^0)$, $(2, 0^0)$ y $(1, 2^0)$, sin embargo, llama poderosamente la atención la magnitud de las discrepancias encontradas en los estados de la representación A_2'' y el resto de E'' . Como podemos apreciar son aquellos niveles en los que $\ell \neq 0$ y $\omega \neq 0$, para los que se encuentran estas diferencias tan grandes en las energías obtenidas con el método HC y el DGF. Todo apunta pues a que existe un término en el Hamiltoniano rovibracional que depende de estos números cuánticos y que comienza a jugar un papel importante en el análisis del sistema H_3^+ , que hasta ahora no habíamos tomado en cuenta.

Efectivamente, la vibración de las moléculas posee un carácter rotacional intrínseco, que es el descrito por el denominado momento angular vibracional, ℓ , que ya ha aparecido en este trabajo en ocasiones anteriores. Como se explica en la referencia [12] el Hamiltoniano del sistema puede contener términos de orden J^4 que dan cuenta de los efectos de la distorsión centrífuga en rotores asimétricos.⁹¹ De ellos, el denominado término de Coriolis, expresado como

$$H_{COR} = -2C\Omega\zeta_t\ell_t, \quad (4.36)$$

donde ζ_t es el coeficiente de acoplamiento de Coriolis entre dos coordenadas normales y que está asociado con el momento angular vibracional de cada estado vibracional ℓ_t , es uno de los más importantes surgidos a consecuencia de este acoplamiento entre los movimientos de vibración y rotación para estados vibracionales con modos degenerados. Aparece en varios trabajos^{14,83,92,93} con presencia del átomo de hidrógeno como componente del sistema en estudio. En muchos otros traba-

jos también hacen uso de este término^{10,94} como generalización del Hamiltoniano rovibracional para rotores simétricos.

Un resultado que apoya la hipótesis de este término de Coriolis como explicación a las diferencias encontradas en el espectro de H_3^+ para $J = 1$ de acuerdo a los resultados HC y DGF es el trabajo de Carney y Porter.⁸³ En su estudio del espectro de rotación-vibración del H_3^+ y D_3^+ , los autores emplean un Hamiltoniano total cuyos elementos de matriz contienen además un término de energía vibracional y otro similar al nuestro para la rotación del sistema como un cuerpo rígido, del tipo $\frac{1}{2}A_{nm}J_x^2 + \frac{1}{2}B_{nm}J_y^2 + \frac{1}{2}C_{nm}J_z^2$, otro término asociado a la distorsión centrífuga para aquellos elementos fuera de la diagonal del tensor de inercia, $\frac{1}{2}D_{nm}(J_xJ_y + J_yJ_x)$, y finalmente el término de acoplamiento de Coriolis entre el movimiento de rotación y vibración, $iF_{nm}J_z$. En nuestros cálculos, el uso de un sistema de ejes que cumplan las condiciones de Eckart⁴¹ garantiza que el término de distorsión centrífuga sea nulo (ver **Capítulo 3**). Hacemos notar, además, que en comparación con la referencia mencionada nuestros valores de las constantes rotacionales (A , B , C) ya llevan incluido el factor $\frac{1}{2}$ que especifican Carney y Porter⁸³ en su trabajo.

A pesar de que los potenciales empleados sean distintos los valores de las constantes rotacionales y de las energías de los estados vibracionales obtenidos en el cálculo de la referencia [83] para la molécula de H_3^+ están en un muy buen acuerdo. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.18**. Además, el valor del acoplamiento de Coriolis para los estados degenerados 1 y 2 en la referencia [83] es $F_{32} = F_{23} = 37.03 \text{ cm}^{-1}$. De la **Tabla 4.17** vemos que las diferencias de energía entre el método HC y SymDGF para dichos estados es aproximadamente igual a 33.5 cm^{-1} que coincide bastante bien con este término del acoplamiento de Coriolis.

Tabla 4.18: Comparación de términos del Hamiltoniano con la referencia [83]. Las constantes rotacionales A' , B' y C' están multiplicadas por un factor $\frac{1}{2}$ en referencia al valor reportado por Carney y Porter. El valor promedio de A y B queda identificado como $\bar{B} = \frac{A+B}{2}$. Todos los valores de las constantes rotacionales y las energías están dados en cm^{-1} .

n	Ref. [83]					SymDGF				
	A'	B'	\bar{B}	C'	E_v	v^Γ	\bar{B}	C	E_v	
0	43.22	43.23	43.22	20.61	0.00	1^{A_1}	43.49	20.37	0.00	
1	41.37	46.32	43.84	19.74	2515.99	1^E	44.08	19.18	2520.10	
2	46.25	41.42	43.84	19.74	2516.17	1^E	44.08	19.18	2520.10	
3	42.15	42.19	42.17	19.99	3185.32	2^{A_1}	42.45	19.77	3178.38	

Podemos intentar explicar igualmente las diferencias encontradas entre las energías de los estados obtenidos mediante el cálculo HC y el DGF a partir de las siguientes estimaciones. En primer lugar, asumamos que podemos despreciar la dependencia del factor ζ_t con la correspondiente excitación vibracional, de modo que, en primera aproximación sea igual a 1 en todos los casos. Este proceder sería equivalente al que asumieron los autores de la referencia [33] en su estudio del Ar_3 . Si esto es así, y teniendo en cuenta el valor de la constante rotacional C , mostrado en la **Tabla 4.16** para los estados vibracionales, se puede hacer la siguiente estimación de cuál sería, aproximadamente, el valor de dicho término de Coriolis para cada estado (v_1, v_2^ℓ) .

De este modo resulta, por ejemplo, que el valor del correspondiente E_{COR} para estados con $v_2 = 1$ y $\ell = 1$ es de $\sim 37 \text{ cm}^{-1}$, y para aquellos con $v_2 = 2$ y $\ell = 2$ de $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$. Como se observa de la **Tabla 4.17**, estos valores están en un acuerdo razonable, salvo alguna excepción, con las diferencias $|\Delta E|$ observadas para los correspondientes estados.

Sin embargo la misma estimación para, por ejemplo, los estados con $v_2 = 3$ y $\ell = 1$ resulta en un valor de $\sim 34 \text{ cm}^{-1}$ que es demasiado grande para los valores de

12.8 cm^{-1} y 16.8 cm^{-1} encontrados para $|\Delta E|$ en el estado $(0, 3^1)$. El desacuerdo es aún mayor para el estado $(0, 3^3)$, ya que nuestra estimación sería de $\sim 102 \text{ cm}^{-1}$.

Una posible sofisticación de estas estimaciones groseras del valor de la contribución del término de Coriolis debería incluir sin embargo, la relación existente entre los valores de v_2 y ℓ ($\ell = -v_2, -(v_2 - 2), \dots, v_2 - 2, v_2$), y su correspondiente degeneración. Con esto en mente y considerando que algunos de los estados rovibracionales provienen de estados vibracionales degenerados, uno puede sugerir los valores de dicho factor ζ_t . Así tendríamos $\zeta_t = 1$ para los estados $v_1, \ell = 1$; $\zeta_t \approx 0.67$ para $v_2 = 2, \ell = 2$; $\zeta_t = 0.5$ para $v_2 = 3, \ell = 1$ y finalmente $\zeta_t = 0.25$ para $v_2 = 3, \ell = 3$.

Para los casos con $\zeta_t \neq 1$, que son los que difieren de la estimación anterior, tendríamos $E_{COR} \sim 47 \text{ cm}^{-1}$ para $v_2 = 2, \ell = 2$; $E_{COR} \sim 17 \text{ cm}^{-1}$ para $v_2 = 3, \ell = 1$; y $E_{COR} \sim 25 \text{ cm}^{-1}$ para $v_2 = 3, \ell = 3$. La comparación ahora entre los valores de $|\Delta E|$ de la **Tabla 4.16** y estas estimaciones de E_{COR} ha mejorado sensiblemente. Hay que indicar de todos modos que los factores ζ_t se han obtenido a partir de una hipótesis en función de los argumentos arriba expuestos. Su cálculo preciso requeriría de tratamientos más rigurosos.⁹⁵

Como ejemplo de la necesidad de considerar un valor riguroso de estos factores ζ_t basta indicar que las estimaciones que se obtendrían de los mismos a partir de las $|\Delta E|$ que hemos obtenido no son estrictamente iguales a las que se acaban de considerar en el párrafo anterior.

Como ya indicamos en secciones previas dicho momento angular vibracional, ℓ , que sin embargo asignábamos a los niveles rovibracionales por comparación directa con los resultados HC, no está presente en nuestro formalismo DGF. Resulta por tanto comprensible que las energías obtenidas con el mismo no puedan dar cuenta

de esta posible contribución de Coriolis. Sin embargo, como se ha indicado arriba sí hemos sido capaces de identificar las diferencias con los resultados HC con dichas contribución.

Resulta interesante comprobar la importancia del acoplamiento de Coriolis en el sistema H_3^+ , a diferencia de lo encontrado en los casos de Ar_3 y Ne_3 . La inclusión de este tipo de efectos debidos al acoplamiento entre vibración y rotación se ha hecho en algunos trabajos.^{33,73} No obstante, según hemos visto en nuestros cálculos, su contribución no resulta determinante, probablemente debido a su mayor masa en comparación con el hidrógeno, entre 40 y 20 veces más para el Ar y el Ne respectivamente.

Una posible evaluación de estas constantes se podría realizar a través de un teorema de Teller⁹⁶ según el cual la suma de las constantes ζ_t de todos los primeros estados excitados pertenecientes a una simetría dada son sólo función de las masas y de las dimensiones relativas de la molécula. La inclusión del término de acoplamiento de Coriolis y su evaluación para obtener completamente un espectro rovibracional del H_3^+ es un trabajo que queda para el futuro cercano como mejora y perfeccionamiento del método DGF.

Una reproducción exacta y rigurosa del espectro de vibración-rotación del H_3^+ requiere, por tanto, de la inclusión de este término de acoplamiento de Coriolis. Su incorporación al método DGF presentado en esta tesis no es sin embargo trivial. Hay que indicar por otro lado, que el factor ζ_t depende, por lo general, de los modos normales, que no quedan descritos tampoco en nuestra metodología

CAPÍTULO

5

DINÁMICA EN FUNCIÓN DE LA
TEMPERATURAS.

Los agregados moleculares formados con un número finito de átomos representan prototipos ideales entre las moléculas y la materia sólida. Uno de los intereses principales que tiene su estudio es el de investigar propiedades microscópicas que, aun siendo características de esta última, pudieran manifestarse sin embargo en sistemas de menor tamaño. Así por ejemplo existen evidencias de cambios de fase en agregados de gases nobles,⁹⁷ o al menos, determinados comportamientos de cantidades como las funciones de densidad radial, coeficientes de difusión, ener-

gía interna total o distancias de enlace con la temperatura se han interpretado en el pasado como transiciones entre un comportamiento típico de sólido a uno típico de líquido.^{98–103} Los trabajos experimentales, sin embargo, no han proporcionado evidencias definitivas de una coexistencia de fases en agregados de tamaño microscópico.^{104–113}

La cuestión de la existencia de cambios de fase no está exenta de controversia cuando se trata de sistemas moleculares pequeños porque existe, en principio, la noción de que estas transiciones son sólo posibles cuando el número de partículas es lo suficientemente grande.¹¹⁴ En este sentido, los trímeros, que son los que nos ocupan en esta tesis, constituyen un caso extremo. Para este tipo de sistemas se ha recurrido a veces a la analogía entre el concepto de fase y modo de localización de energía en el seno de la molécula.¹¹⁵ De igual forma, se podría hablar, para Ar_3 , de un cambio de comportamiento global de la molécula cuando se produce el paso de una geometría equilátera (que es la que corresponde a su mínimo de energía potencial), a otra colineal, cuando se aumenta bien la energía o la temperatura del sistema. Mientras que en agregados de mayor tamaño el paso por los diferentes mínimos que puede presentar la superficie de potencial puede llegar a explicar las transiciones entre comportamientos típicos de sólido a otros menos rígidos atribuibles a líquidos,^{100,116–118} lo cierto es que puede sonar a una simplificación excesiva para trímeros. A pesar de ello, lo cierto es que existen precedentes en la estimación de puntos de transición líquido–gas para el trímero de Argón. Así por ejemplo, Etters y Kaelberer¹⁰¹ obtuvieron un valor de $T = 20$ K para dicha transición. Igualmente se estimó en $T = 28$ K¹¹⁹ la temperatura a la que aparece un comportamiento de tipo difusivo cuando esta molécula se acerca a la ya mencionada geometría lineal.

Además de los métodos habituales para tratar el estudio de la dinámica de este tipo de agregados moleculares, como simulaciones de dinámica molecular (MD del inglés *Molecular Dynamics*) o métodos de integrales de camino de tipo Monte Carlo (PIMC del inglés *Path Integral Monte Carlo*) a temperatura finita, es posible aplicar métodos basados en el espectro de niveles rovibracionales del sistema correspondiente. Así, en este apartado nos proponemos extender el tratamiento descrito en secciones anteriores para calcular dicho espectro en el caso de trímeros y obtener así información acerca de su comportamiento dinámico en función de la temperatura. El método se basa, principalmente, en un promedio térmico de Boltzmann utilizando los niveles obtenidos para el caso $J \geq 0$. Los resultados se compararán con los obtenidos mediante un cálculo PIMC¹²⁰ y las estimaciones de un modelo en el que se emplea el espectro discreto y del continuo de dos potenciales de Morse cuyos parámetros se definen convenientemente para describir los modos rígidos de una configuración equilátera y otros más difusos, de mayor amplitud, asociados, en principio, a geometrías lineales.

El interés de este tipo de estudios es enorme, teniendo en cuenta sobre todo la escasez de cálculos mecano-cuánticos previos realizados para estos sistemas. Así por ejemplo, aunque se han utilizado métodos PIMC para estudiar sistemas formados por un número de átomos de gases nobles que va desde 6 hasta 38,^{78,121–131} sólo en un caso, el estudio de Rick *et al.*⁷⁸ sobre Ne_3 , se trata un sistema triatómico. De igual forma, los trabajos recientes de Mandelshtam y colaboradores en los que se aplicaban métodos de paquetes de onda Gaussianos y técnicas de muestreo Monte Carlo (MC) se utilizaron para sistemas con más de 39 átomos.^{131–134} Fuera del contexto estrictamente mecano-cuántico al que nos referíamos antes, están los trabajos sobre Kr_3^+ ,¹³⁵ Ar_3^+ ¹³⁶ o el propio Ar_3 ^{137,138} en los que los cálculos se

realizaron con métodos de tipo clásico.

5.1. Métodos Teóricos.

5.1.1. Método DGF.

La idea principal del cálculo es la del promedio térmico de Boltzmann siguiente,

$$\langle E_3(T) \rangle = \frac{1}{Z_3(T)} \left\{ \sum_{J=0}^{J_{\text{máx}}} \sum_l (2J+1) E_l^J e^{-\beta E_l^J} \right\} \quad (5.1)$$

donde l indica los estados rovibracionales asociados a las representaciones irreducibles físicamente aceptables para cada valor de J y $\beta = 1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann. La suma en la ecuación (5.1) se extiende hasta el valor del momento angular total $J_{\text{máx}}$ para el que la convergencia está garantizada. $Z_3(T)$ es la función de partición que se expresa como,

$$Z_3(T) = \sum_{J=0}^{J_{\text{máx}}} \sum_l (2J+1) e^{-\beta E_l^J}. \quad (5.2)$$

El procedimiento propuesto requiere por tanto el cálculo, como ya se ha explicado en las secciones precedentes de esta tesis, del espectro rovibracional E_l^J . Para ello se ha empleado el método DGF, con un total de 23 funciones Gaussianas con centros separadas por 0.12 Å. El centro de la primera DGF se ha colocado en 3.28 Å. Con esta disposición de la base y las consabidas restricciones que impone la desigualdad triangular a la hora de seleccionar las Gaussianas para cada una de las tres coordenadas radiales, se genera un total de 12167 funciones de base.

El potencial utilizado en esta ocasión se construye a partir de la suma del

potencial de pares Ar–Ar, que se expresa como un potencial de Morse,

$$V_{Morse}(R) = D\{e^{-2\alpha(R-R_e)} - 2e^{-\alpha(R-R_e)}\}. \quad (5.3)$$

Los parámetros de la ecuación (5.3) corresponden a los del potencial utilizado en estudios previos sobre el trímero de Argón.²⁰ La razón para haber utilizado este potencial y no, por ejemplo, el correspondiente a Karlicky *et al.*³³ como en secciones anteriores de este trabajo, se debe sobre todo, a que se han realizado en paralelo, cálculos con el método PIMC, para el que resulta mucho más complicado de incluir el anterior potencial, de expresión analítica compleja.

El intervalo de temperaturas en el que se investigó el comportamiento de la energía promedio $\langle Z_3 \rangle$ de la ecuación (5.1) va desde 0 K hasta 40 K. Para $T = 40$ K se encontró que $J_{\text{máx}} = 80$ era el valor máximo requerido para converger el valor de la correspondiente energía.

Resulta evidente que este procedimiento está limitado por el número de niveles que se incluyan en el promedio térmico. Así, aunque se asegure la convergencia con un valor de $J_{\text{máx}}$ suficientemente alto, existe, de partida, la restricción impuesta por cuál sea el número de estados vibracionales que se estén considerando en nuestro cálculo. En concreto, en el caso que nos ocupa, fueron 14 estados vibracionales v , autoestados del correspondiente Hamiltoniano para $J = 0$, los que se utilizaron para resolver la parte rotacional. Es de esperar que al ir aumentando la temperatura, la energía promedio según se expresa en la ecuación (5.1) resulte insuficiente.

Con objeto de analizar este aspecto, en la comparación que se haga con los resultados PIMC, se incluirán también los valores de la energía que se obtienen

a partir de un modelo con el que sea posible utilizar expresiones analíticas del correspondiente espectro rovibracional.

De igual forma a como se ha hecho con las energías, mediante promedio térmico de las densidades de probabilidad radial correspondientes a cada estado rovibracional, se han calculado las densidades correspondientes en función de la temperatura.

5.1.2. Modelo de dos potenciales de Morse

El procedimiento alternativo que se ha empleado para garantizar una descripción más completa del espectro de niveles rovibracionales presente en el promedio térmico de la ecuación (5.1) se basa en un modelo con dos potenciales de Morse. Cada uno de los potenciales se ha escogido de manera que describan movimientos del sistema bien diferenciados. Por un lado, el denominado potencial A está asociado a los movimientos “cortos”, limitados a desplazamientos no muy grandes de las distancias de equilibrio entre átomos de Ar. Como luego analizaremos con algo más de detalle, ésta es la dinámica que se espera de las configuraciones triangulares del sistema cercanas a una geometría equilátera o isósceles. Por otro lado, se incluye el denominado potencial B, que se espera describa movimientos “largos”, en los que los átomos de Ar exploran distancias de separación entre ellos mayores adoptando geometrías lineales. Además de los correspondientes estados del espectro rotacional discreto de estos dos potenciales, $E_J^{A,B}$, se incluyen en el modelo también las contribuciones que provienen de los estados de disociación de $\text{Ar}_2(v)+\text{Ar}$ y $\text{Ar}+\text{Ar}+\text{Ar}$. En el primer caso, se ha considerado un potencial de Morse para obtener el espectro discreto del diátomo Ar_2 y una caja cuadrada conteniendo al sistema para estimar el espectro continuo. Para el caso de la disociación total se ha supuesto cajas cuadradas de dos y tres dimensiones de tamaño

$L = 10 \text{ \AA}$.

Con todo esto el promedio de la energía puede escribirse como,

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z(T)} \{ \epsilon^A(T) + \epsilon^B(T) + \epsilon^{Ar_2}(T) + \epsilon^{3Ar}(T) \}, \quad (5.4)$$

donde las diferentes contribuciones, explicadas anteriormente, vienen dadas por

$$\epsilon^{A,B}(T) = \sum_J (2J+1) E_J^{A,B} e^{-\beta E_J^{A,B}}, \quad (5.5)$$

para los potenciales A y B;

$$\epsilon^{Ar_2}(T) = \sum_{v,j} (2j+1) e^{-\beta E_{v,j}} \left(\frac{L}{\lambda_T(\mu_3)} \right)^3 \left\{ E_{v,j} + \frac{3}{2} k_B T \right\}, \quad (5.6)$$

para el caso $Ar_2(v)+Ar$ y

$$\epsilon^{3Ar}(T) = \left(\frac{L}{\lambda_T(\mu_1)} \right)^3 \left(\frac{L}{\lambda_T(\mu_2)} \right)^3 3k_B T \quad (5.7)$$

para el continuo de disociación total $Ar+Ar+Ar$.

$Z(T)$ es la función de partición y está definida como la suma de los siguientes términos

$$Z^{A,B}(T) = \sum_J (2J+1) e^{-\beta E_J^{A,B}}, \quad (5.8)$$

$$Z^{Ar_2}(T) = \sum_{v,j} (2j+1) e^{-\beta E_{v,j}} \left(\frac{L}{\lambda_T(\mu_3)} \right)^3, \quad (5.9)$$

$$Z^{3Ar}(T) = \left(\frac{L}{\lambda_T(\mu_3)} \right)^3 \left(\frac{L}{\lambda_T(\mu_2)} \right)^3, \quad (5.10)$$

siendo

$$\lambda_T(\mu_3) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{\mu_3}} \quad (5.11)$$

la llamada longitud de onda térmica, donde μ_3 es la masa reducida del sistema átomo–diátomo ($\text{Ar}_2\text{--Ar}$) y μ_2 la masa reducida del sistema diatómico (Ar--Ar).

Los parámetros de los potenciales de Morse A, B y el correspondiente al diátomo Ar_2 se muestran en la **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1: Parámetros de los potenciales Morse A y B y del diátomo Ar_2 . Todos los parámetros están dados en cm^{-1} .

D^A	B_e^A	w^A	D^B	B_e^B	w^B	D^{Ar_2}	$B_e^{\text{Ar}_2}$	w^{Ar_2}
262	0.5	20	183	0.02	10	99	0.05	27.4

Hay que indicar que los valores se eligieron para proporcionar una descripción, al menos cualitativa, de los resultados de un cálculo PIMC realizado en paralelo¹²⁰ con objeto de estudiar la dinámica del complejo Ar_3 al aumentar la temperatura.

5.2. Resultados.

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la dinámica en función de la temperatura para el trímero de Ar. A modo de comparación se presentan también los obtenidos mediante el cálculo PIMC mencionado antes. Directamente relacionado con las cuestiones referentes a los diferentes movimientos que puede realizar el sistema que se han indicando en la **Sección 5.1.2** a la hora de presentar el potencial A y B del modelo de dos potenciales de Morse y las dimensiones en las que se supone restringido el mismo para poder describir los correspondientes espectros continuos, en el cálculo PIMC se utiliza un determinado radio de confinamiento R_c que limita el movimiento de los átomos de Ar en la simulación. Dicho R_c se define exactamente como el radio de la esfera centrada en el centro de masas del trímero. Su importancia a la hora de determinar el comportamiento de la energía promedio a medida que aumenta la temperatura y de la posible estructura y geometría de la molécula se irá discutiendo a lo largo de la exposición de los resultados.

En concreto, en los cálculos realizados para $0 \text{ K} \leq T \leq 40 \text{ K}$ se han empleado tres valores diferentes del radio de confinamiento $R_c = 10 \text{ Å}$, 4 Å y 2.6 Å en los cálculos PIMC. Las curvas de energía promedio así obtenidas, junto a las correspondientes barras de error, se muestran en la **Figura 5.1**. En la misma se aprecia que $\langle E \rangle$ apenas cambia con los distintos R_c por debajo de $T \sim 15 \text{ K}$. Cuando la temperatura sigue subiendo comienzan sin embargo a aparecer diferencias en el comportamiento de la energía. Así la energía promedio obtenida con el radio de confinamiento más pequeño, $R_c = 2.6 \text{ Å}$, no crece de forma tan pronunciada con la temperatura como el resto de los cálculos PIMC. Alrededor de $T \sim 20 \text{ K}$, la

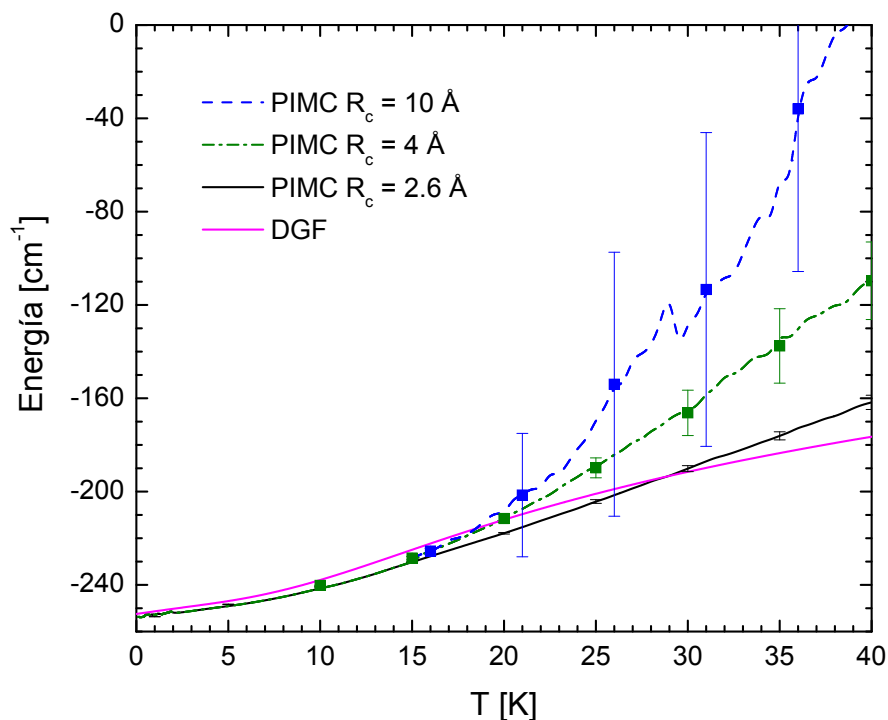


Figura 5.1: Energía del sistema Ar_3 como una función de la temperatura obtenida por medio del método PIMC¹²⁰ con los valores del radio de confinamiento $R_c = 2.6$ Å (línea negra continua), 4 Å (línea verde discontinua a puntos y rayas), 10 Å (línea azul discontinua a rayas) y de la aproximación DGF en acuerdo con la ecuación (5.1) (línea magenta continua).

pendiente de la curva de energía para $R_c = 10$ Å comienza a incrementarse notablemente, indicando que con este radio de confinamiento no se evita la fragmentación total del sistema a $T \sim 40$ K. De hecho se puede observar que los resultados obtenidos con este último R_c son completamente equivalentes a los calculados bajo condiciones de total libertad, es decir sin restricción alguna sobre el movimiento de los átomos de Ar. Los resultados obtenidos con $R_c = 4$ Å, por su parte, con oscilaciones más reducidas, muestran un comportamiento intermedio entre el caso previo, $R_c = 10$ Å, y el valor más pequeño considerado aquí, 2.6 Å. El tamaño de las barras de error permite comprobar además una diferencia notable en la estabilidad de los resultados PIMC dependiendo de las limitaciones impuestas sobre los

desplazamientos del sistema.

El resultado que uno obtiene cuando se realiza el promedio térmico de los niveles rovibracionales obtenidos mediante el método DGF se muestra en la **Figura 5.1**. Se advierte que a $T \sim 0$ K, todos los cálculos, tanto el DGF como los PIMC con los diferentes R_c , predicen un valor de energía próximo al nivel vibracional básico del Ar_3 , que de acuerdo con el potencial de interacción empleado es de -252.44 cm^{-1} . Existe un muy buen acuerdo entre la curva DGF $\langle E(T) \rangle$ y las energías PIMC en el régimen de temperaturas más bajas. El incremento más bien moderado de esta energía DGF cuando aumenta T es similar al del cálculo PIMC con $R_c = 2.6 \text{ \AA}$, esto es, aquel que se ha realizado imponiendo la condición más restrictiva sobre el movimiento de los átomos de Ar. Estas dos curvas de energía tienen no obstante pendientes algo distintas y se cruzan alrededor de $T \sim 29$ K.

Un punto interesante a destacar es que las diferencias entre las diferentes curvas de energía mostradas en la **Figura 5.1** aparecen de pronto alrededor de $T \sim 17 - 20$ K, un valor que es considerablemente menor que las temperaturas de fusión, T_m que se han indicado en trabajos previos para agregados mayores de Ar. Así por ejemplo para Ar_{13} y Ar_{55} se tiene que $T_m \sim 40$ K,¹³⁹ la temperatura para la que, de acuerdo a los resultados mostrados en la **Figura 5.1**, se produciría la disociación total ($\text{Ar}+\text{Ar}+\text{Ar}$) de Ar_3 . Para Ar_{923} por contra, la temperatura de fusión sube hasta 68 K.¹³⁹ En este sentido, el comportamiento distintivo de los sistemas triatómicos con respecto a sistemas más grandes ya ha sido destacado en otras ocasiones.^{100–102, 140, 141}

El cambio repentino de la curva de energía, que provoca el paso de la estabilidad de los cálculos PIMC para el intervalo de temperaturas más bajas, que la predicción obtenida con el método DGF también reproduce, a un aumento oscilante de $\langle E \rangle$

da pie a plantear la posibilidad de cambios de fase o de cambios estructurales en el seno del agregado. Si en el método PIMC esta cuestión puede analizarse mediante la variación del ya mencionado radio de confinamiento, como se muestra aquí o, por ejemplo, en el estudio realizado para Ar_{13} por Tsai y Jordan,¹⁴² en nuestro caso, aplicamos el modelo presentado en la **Sección 5.1.2**. En la **Figura 5.2** se muestran los valores de la energía promedio obtenidos para cuatro casos diferentes:

- [i] cuando sólo consideramos en el cálculo los estados ligados discretos del Morse A;
- [ii] cuando se considera el espectro discreto de ambos potenciales Morse;
- [iii] cuando, además de los niveles de energía del caso anterior, también se añade el continuo de la evaporación de un átomo de Ar y
- [iv] cuando también incluimos el continuo correspondiente a la fragmentación total.

A pesar de que se trata simplemente de una comparación cualitativa, la **Figura 5.2** permite entender el comportamiento de la energía promedio en función de la temperatura. Los cálculos restringidos a los niveles de energía de los estados ligados del potencial Morse A producen resultados análogos a los obtenidos con el cálculo PIMC cuando el radio de confinamiento es el más restrictivo y con el método DGF. La inclusión del espectro de los estados ligados del potencial Morse B, concebido para describir geometrías del sistema mucho más deslocalizadas, como la lineal, conduce a un incremento de la curva de energía a un cierto valor de la temperatura. Este caso por lo tanto es equivalente a los resultados PIMC obtenidos con $R_c = 4 \text{ \AA}$. Pero, es sólo cuando el continuo también contribuye, que se observa

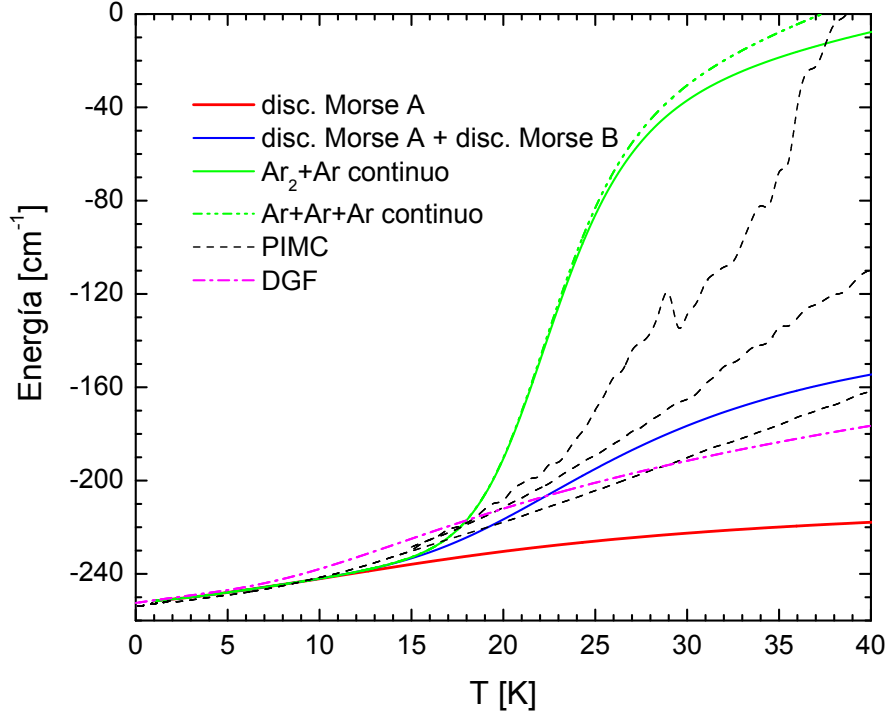


Figura 5.2: Energía en función de la temperatura obtenidos por el modelo simple de potenciales Morse: con el espectro discreto del potencial Morse A (línea roja continua); con el espectro discreto de los potenciales Morse A y B (línea azul continua) e incluyendo los continuos átomo-diátomo (línea verde continua) y el continuo de la fragmentación total (línea verde discontinua a rayas y dos puntos). Los resultados DGF (línea magenta discontinua a rayas y puntos) y los tres casos de PIMC (línea negra discontinua a rayas), mostrada en la **Figura 5.1**, también han sido incluidos para la comparación.

una subida pronunciada de la energía media con respecto a T . La comparación con el cálculo PIMC a $R_c = 10 \text{ \AA}$ permite concluir que la razón última para este cambio brusco de comportamiento observado en función de la temperatura es la evaporación de al menos un átomo del agregado.

La información que proporciona el cálculo PIMC puede servirnos para profundizar aún más en las razones por las que el resultado DGF se limita a reproducir el comportamiento de la energía promedio bajo unas determinadas condiciones de restricción sobre el movimiento de los átomos de Ar. Así por ejemplo el análisis de la evolución de la energía potencial, V , a medida que avanza una simulación

PIMC para una temperatura concreta revela qué regiones explora el sistema. En la **Figura 5.3** se muestra esta evolución para $T = 22$ K,¹²⁰ una temperatura algo por encima del punto en el que se aprecia el cambio brusco en la energía promedio. Es evidente de la figura que, aparte de fuertes oscilaciones, el sistema parece encontrar tres valores de estabilidad para V : ~ -264 cm⁻¹, ~ -179 cm⁻¹ y ~ -90 cm⁻¹. El primer valor de la energía no difiere demasiado de los -254 cm⁻¹ correspondientes al estado fundamental de Ar₃ en el potencial que estamos utilizando. Para dicho estado sin excitación vibracional, la geometría promedio corresponde a la de un triángulo equilátero, con distancias entre átomos de Ar que no se separan excesivamente respecto de su configuración de equilibrio. $V \sim -179$ cm⁻¹ podría hacerse corresponder asimismo con una geometría cuasilineal en la que el átomo de Ar del centro apantallase la interacción entre los de los dos extremos, ya que el valor de la energía se puede obtener como la suma de dos enlaces Ar–Ar por separado (que estrictamente sería -168 cm⁻¹). Para el caso de $V \sim -90$ cm⁻¹, la situación con menor energía de enlace, se puede pensar tanto en la energía del estado fundamental del dímero Ar₂ (-83.94 cm⁻¹) como en el propio pozo del potencial Ar–Ar ($D = -99$ cm⁻¹). En ambos casos no sería exagerado hablar pues de una situación cercana a la evaporación de uno de los átomos de Ar del trímero para quedar como Ar₂+Ar.

Estas suposiciones, representadas en la **Figura 5.3** esquemáticamente, obtenidas a partir de disquisiciones energéticas se ven sin embargo corroboradas cuando, de forma similar, se analizan magnitudes geométricas o estructurales como las distancias de enlace Ar–Ar o el coseno de los ángulos formados por ellos, en la misma simulación PIMC.¹²⁰ Transiciones similares a las aquí discutidas entre formas triangulares equiláteras casi rígidas a estructuras lineales más difusas se encontraron

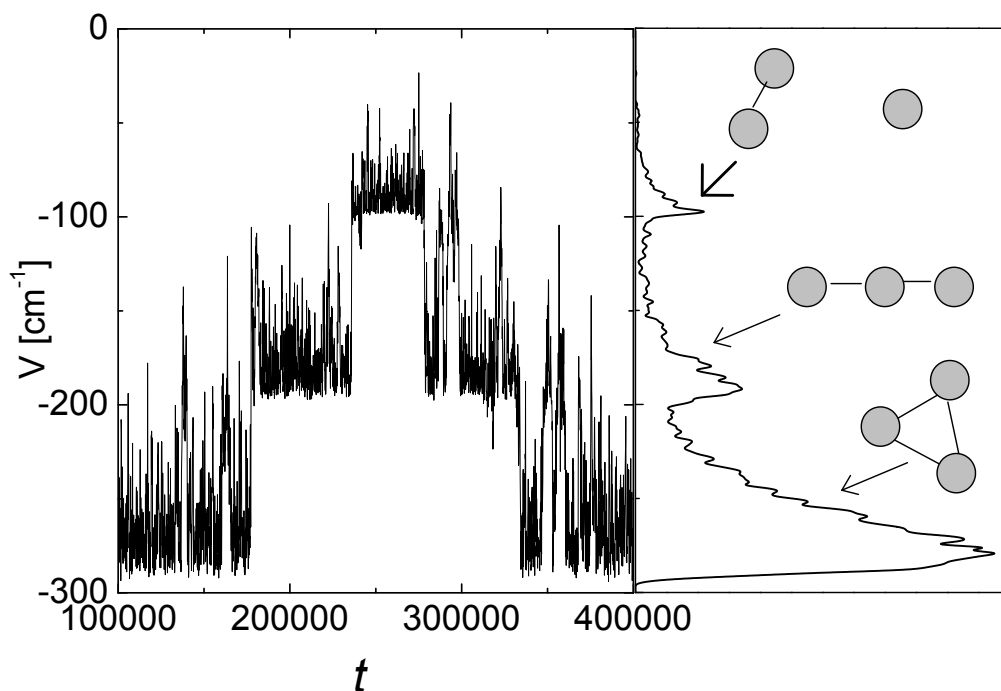


Figura 5.3: El panel de la izquierda muestra los valores del PIMC para la energía potencial en función de t para una corrida genérica a $T = 22$ K y el panel de la derecha el histograma con las intensidades acumuladas, en unidades arbitrarias, para la energía potencial. Las geometrías exploradas por el sistema Ar_3 para cada valor promedio de la energía de potencial son también incluidos.

también en los estudios mediante MD de Ar_3 de Beck *et al.*¹¹⁶ En su estudio, los autores interpretaron este fenómeno como una indicación de relajación o “suavización” de los modos internos del sistema. Con todo ello queda de manifiesto que el cálculo DGF sólo puede reproducir los resultados PIMC si se asegura la descripción de todas las configuraciones posibles antes mencionadas para el trímero de Ar. La base vibracional utilizada en dicho cálculo no describe sin embargo la barrera para la linealidad de unos -168 cm^{-1} encontrada para el potencial de Morse.^{38,71} La energía del nivel vibracional más alto utilizado, $v_{\text{máx}} = 16$, queda por debajo del punto de transición a esta nueva geometría.

En la **Figura 5.4** se muestra la comparación entre las densidades de probabi-

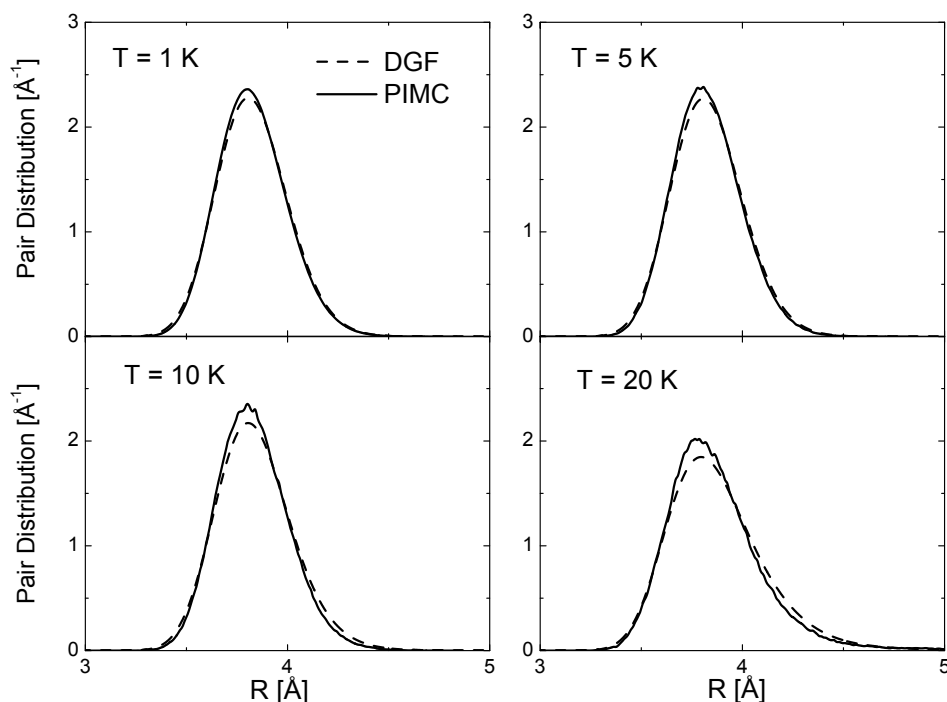


Figura 5.4: Distribuciones radiales calculadas por medio de los métodos PIMC (línea continua) y DGF (línea discontinua a rayas) a $T = 1, 5, 10$ y 20 K.

lidad radial obtenidas mediante el cálculo PIMC y las estimaciones que se tienen con el método DGF para cuatro temperaturas concretas $T = 1, 5, 10$ y 20 K. El acuerdo entre ambas en todos los casos es destacable, como cabría esperar del intervalo en el que todavía no se ha producido de forma definitiva la exploración de las configuraciones lineales. En este sentido quizás sea en el caso mostrado en la **Figura 5.4** correspondiente a una temperatura mayor, 20 K, donde se empiecen a manifestar diferencias entre las distribuciones PIMC y DGF.

Un apunte interesante con respecto a la utilización de los modelos propuestos en esta sección para completar la visión de la dinámica en función de temperatura de los agregados de Ar es la de su utilización en el caso del dímero. Una comparación similar a la realizada antes entre las energías promedio obtenidas con el PIMC y este tipo de estimaciones para el trímero se presenta, para Ar_2 , en la **Figura 5.5**.

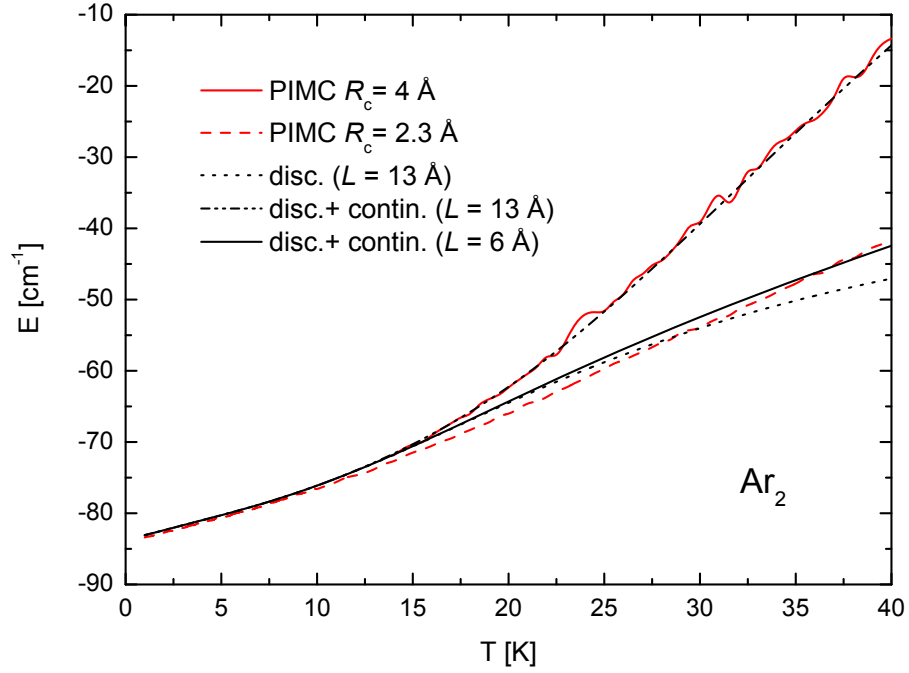


Figura 5.5: Energía del Ar_2 como función de la temperatura calculada con el método PIMC para valores del radio de confinamiento $R_c = 2.3 \text{ \AA}$ (línea roja discontinua a rayas) y $R_c = 4 \text{ \AA}$ (línea roja continua). Las estimaciones obtenidas con el modelo descrito en la **Sección 5.1.2** han sido incluidas para comparación: sólo el espectro discreto con $L = 13 \text{ \AA}$ (línea negra discontinua a puntos) y el espectro discreto y continuo con $L = 13 \text{ \AA}$ (línea negra discontinua a rayas y dos puntos) y $L = 6 \text{ \AA}$ (línea negra continua).

En la misma aparece el resultado de utilizar dos radios de confinamiento diferentes en el cálculo PIMC, $L = 2.3 \text{ \AA}$ y 4 \AA . Como en el caso ya discutido antes para el trímero, cuando los átomos de Ar pueden desplazarse durante la correspondiente simulación a distancias algo mayores, el promedio térmico de la energía experimental cierto aumento. La energía obtenida cuando el sistema se ve restringido más, $R_c = 2.3 \text{ \AA}$ manifiesta un crecimiento con T mucho más lento. En nuestro estudio comparativo hemos empleado el término $\epsilon^{\text{Ar}_2}(T)$ correspondiente exclusivamente a la contribución del dímero. En el mismo, además, se discrimina entre la energía debida al espectro puramente discreto y la que proviene del espectro continuo. En la **Figura 5.5** se pone de manifiesto que los términos de los niveles de energía del

discreto llegan a reproducir aceptablemente la curva $\langle E \rangle$ obtenida con el PIMC en el que $R_c = 2.3 \text{ \AA}$. Es sólo a las temperaturas más altas $T > 30 \text{ K}$, que se aprecia como la estimación del modelo comienza a quedarse claramente por debajo del resultado PIMC. Basta incluir parte del continuo, restringiendo al sistema a una caja de dimensiones $L = 6 \text{ \AA}$, que se recupera la pendiente correcta de la curva de energía para dichas temperaturas.

La caja sin embargo no resulta lo suficientemente grande si lo que se quiere reproducir es la energía PIMC calculada con un confinamiento también mayor. Así, se observa que el aumento de la curva PIMC con $R_c = 4 \text{ \AA}$, requiere unas dimensiones de caja en la estimación del modelo también mayores, $L = 13 \text{ \AA}$. En definitiva, lo que se demuestra es que el origen de los cambios de comportamiento en la energía, tanto del trímero como del dímero, cuando se aumenta la temperatura lo suficiente, tienen su explicación en los desplazamientos de los átomos de Ar, que pueden incluso llegar a evaporarse del agregado molecular. Es en estas situaciones en las que los términos del espectro de los continuos disociativos describen adecuadamente lo obtenido con el cálculo PIMC.

CAPÍTULO

6

CONCLUSIONES.

En esta tesis hemos abordado el estudio de trímeros moleculares, centrándonos especialmente en el cálculo del espectro rovibracional de cada sistema para estados con grandes valores del momento angular $J \gg 0$. Para ello se ha desarrollado un método aproximado (método DGF) basado en el uso de funciones Gaussianas distribuidas para describir las distancias interatómicas. La estrategia adoptada es la de separar el Hamiltoniano en su parte puramente vibracional, cuando $J = 0$, y en su parte rotacional, considerando el sistema como un rotor rígido al que se le permiten desplazamientos respecto a sus posiciones de equilibrio. Una vez calculados los estados vibracionales, sus autofunciones son empleadas, junto con

funciones estándar rotacionales, para diagonalizar el Hamiltoniano total.

Se presenta además un método diseñado para asignar adecuadamente la simetría a cada estado rovibracional. Para ello se procede a la asociación del número cuántico ℓ , correspondiente al momento angular vibracional, a cada estado para $J = 0$ comparando con un método exacto basado en coordenadas hiperesféricas. El método se aplica inicialmente en el cálculo del espectro rovibracional de Ar_3 , completándose luego el estudio de sus posibilidades con otros dos sistemas: Ne_3 y H_3^+ .

Se comprobó a su vez, la importancia de emplear un sistema de coordenadas adecuado para garantizar la separación óptima del problema vibracional y rotacional. Una de las conclusiones obtenidas fue la necesidad del uso de un sistema de ejes que cumpliera con las condiciones de Eckart a pesar de las posibles similitudes existentes en el empleo de los Momentos Principales de Inercia para describir la rotación del sistema.

El desarrollo y perfeccionamiento del método DGF incluyó la simetrización de las bases vibracionales para adaptarlas al grupo de simetría al que pertenece el sistema en estudio. En este caso se trata del grupo D_{3h} , correspondiente a los sistemas triatómicos compuestos por partículas idénticas. Esta mejora en la metodología DGF fue vital para el estudio de los sistemas Ne_3 y H_3^+ donde la convergencia de los cálculos era un problema para las representaciones irreducibles A_2 , con valores de energía muy pequeños en comparación con las restantes simetrías, A_1 y E . Se facilitaron así los cálculos para todo el espectro rovibracional, ya que permitió discernir entre las simetrías rovibracionales y disminuir la congestión de los correspondientes espectros.

En general el acuerdo alcanzado para todos los sistemas estudiados es bastante

bueno, con diferencias de energía muy pequeñas con respecto a los resultados obtenidos con otros métodos. Este acuerdo se mantiene incluso para valores muy altos del momento angular total en el caso de los trímeros de Argón y Neón. Por otra parte, en la evaluación de nuestra metodología hecha sobre el sistema H_3^+ para $J = 1$, se demostró la validez del método propuesto cuando tanto ℓ como la proyección del momento angular total, Ω , eran nulos. Las diferencias encontradas con respecto a los valores exactos cuando esto no era así se pudieron explicar por el efecto jugado por el acoplamiento de Coriolis, un término no incluido en el Hamiltoniano total utilizado en este trabajo. Estas contribuciones del acoplamiento entre vibración y rotación no parecen jugar, sin embargo, ningún papel relevante en el caso de Ar_3 y Ne_3 , sistemas de mayor masa que el H_3^+ .

Una extensión adicional del presente estudio, fue la comparación con el método PIMC para investigar la dinámica en función de la temperatura del trímero de Ar. Las predicciones cuánticas del método DGF para los estados rovibracionales se extendieron a valores muy grandes del momento angular total, $J > 60$, y fueron promediadas con una distribución de Boltzman con el objetivo de hacer un análisis cuántico de la evolución térmica del sistema. El estudio reveló que el espectro rovibracional obtenido con el método DGF permitía describir la dinámica cuando el sistema se restringía a configuraciones rígidas, confinado a no describir desviaciones de consideración con respecto a la configuración de equilibrio. Utilizando también modelos analíticos sencillos que incluían descripciones de configuraciones triangulares, lineales y continuos de disociación se concluyó que la base vibracional utilizada en el método DGF tenía que ser aumentada considerablemente. Se comprobó asimismo, que era necesario permitir mayor libertad de movimiento para los átomos del sistema y describir incluso la posible disociación del agregado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. D. Carney, L. L. Sprandel, and C. W. Kern. *Adv. Chem. Phys.*, **37**:305, 1978.
- [2] J. Tennyson. *ibid.*, **4**:1, 1986.
- [3] Z. Bacić and J. C. Light. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **40**:469, 1989.
- [4] S. Carter and N. C. Handy. *Comput. Phys. Rep.*, **5**:115, 1986.
- [5] V. H. Diehl, S. Flügge, U. Schröder, A. Völkel, and A. Weiguny. *Z. Physik*, **162**:1, 1961.
- [6] H. Meyer. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **53**:141, 2002.
- [7] E. B. Wilson and J. B. Horward. *J. Chem. Phys.*, **4**:260, 1936.
- [8] E. B. Wilson. *J. Chem. Phys.*, **4**:313, 1936.

- [9] E. B. Wilson. *J. Chem. Phys.*, **5**:617, 1937.
- [10] W. H. Shaffer and H. H. Nielsen. *Phys. Rev.*, **56**:188, 1939.
- [11] H. H. Nielsen. *Rev. Mod. Phys.*, **23**:90, 1951.
- [12] H. W. Kroto. *Molecular Rotation Spectra*. Dover Publications, New York, 1992.
- [13] J. Tennyson and B. T. Sutcliffe. *J. Chem. Phys.*, **77**:4061, 1982.
- [14] C.-L. Chen, B. Maessen, and M. Wolfsberg. *J. Chem. Phys.*, **83**:1795, 1985.
- [15] J. Tennyson and B. T. Sutcliffe. *Mol. Phys.*, **58**:1067, 1986.
- [16] V. Spirko, P. Jensen, P. R. Bunker, and A. Cejchan. *J. Mol. Spectrosc.*, **112**:183, 1985.
- [17] M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal. *Chem. Phys. Lett.*, **460**:417, 2008.
- [18] I. P. Hamilton and J. C. Light. *J. Chem. Phys.*, **84**:306, 1986.
- [19] T. González-Lezana, J. Rubayo-Soneira, S. Miret-Artés, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:1648, 1999.
- [20] T. González-Lezana, J. Rubayo-Soneira, S. Miret-Artés, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal. *J. Chem. Phys.*, **110**:9000, 1999.
- [21] S. Orlandini, I. Baccarelli, and F. A. Gianturco. *Comput. Phys. Commun.*, **180**:384, 2009.

-
- [22] I. Baccarelli, G. Delgado-Barrio, F. A. Gianturco, T. González-Lezana, S. Miret-Artés, and P. Villarreal. *Europhys. Lett.*, **50**:567, 2000.
- [23] I. Baccarelli, G. Delgado-Barrio, F. A. Gianturco, T. González-Lezana, S. Miret-Artés, and P. Villarreal. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**:4067, 2000.
- [24] T. González-Lezana, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, J. Rubayo-Soneira, I. Baccarelli, F. Paesani, and F. A. Gianturco. *Comp. Phys. Comm.*, **145**:156, 2002.
- [25] I. Baccarelli, F. A. Gianturco, T. González-Lezana, G. Delgado-Barrio, S. Miret-Artés, and P. Villarreal. *Phys. Rep.*, **452**:1, 2007.
- [26] I. Baccarelli, F. A. Gianturco, T. González-Lezana, G. Delgado-Barrio, S. Miret-Artés, and P. Villarreal. *J. Phys. Chem. A*, **110**:5487, 2006.
- [27] T. González-Lezana, D. Lopez, S. Miret-Artés, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal. *Chem. Phys. Lett.*, **335**:105, 2001.
- [28] J. P. Chesick. *J. Chem. Phys.*, **49**:3772, 1968.
- [29] B. W. Shore. *J. Chem. Phys.*, **59**:6450, 1973.
- [30] M. J. Davis and E. J. Heller. *J. Chem. Phys.*, **71**:3383, 1979.
- [31] P. O. Löwdin. *Adv. Phys.*, **5**:1, 1956.
- [32] I. Baccarelli, F. A. Gianturco, T. González-Lezana, G. Delgado-Barrio, S. Miret-Artés, and P. Villarreal. *J. Chem. Phys.*, **122**:084313, 2005.
- [33] F. Karlický, B. Lepetit, R. Kalus, and F. X. Gadéa. *J. Chem. Phys.*, **126**:174305, 2007.

- [34] R. A. Aziz. *J. Chem. Phys.*, **99**:4518, 1993.
- [35] Ajit J. Thakkar, Hinne Hettema, and Paul E. S. Wormer. *J. Chem. Phys.*, **97**:3252, 1992.
- [36] M. B. Doran and I. J. Zucker. *J. Phys. C*, **4**:307, 1971.
- [37] R. A. Aziz. *Inert Gases: Potentials, Dynamics, and Energy Transfer in Doped Crystals*. Springer, Berlin, 1984.
- [38] I. Baccarelli, F. A. Gianturco, T. González-Lezana, G. Delgado-Barrio, S. Miret-Artés, and P. Villarreal. *J. Chem. Phys.*, **122**:144319, 2005.
- [39] C. Chakravarty, R. J. Hinde, D. M. Leitner, and D. J. Wales. *Phys. Rev. E*, **56**:363, 1997.
- [40] B. S. Ray. *Z. Physik*, **78**:74, 1932.
- [41] C. Eckart. *Phys. Rev.*, **47**:552, 1935.
- [42] A. Ernesti and J. M. Hutson. *Chem. Phys. Lett.*, **222**:257, 1994.
- [43] G. W. King, R. M. Hainer, and P. C. Cross. *J. Chem. Phys.*, **11**:27, 1942.
- [44] R. T Pack and G. A. Parker. *J. Chem. Phys.*, **87**:3888, 1987.
- [45] A. Aguado, O. Roncero, C. Tablero, C. Sanz, and M. Paniagua. *J. Chem. Phys.*, **112**:1240, 2000.
- [46] C. Sanz., O. Roncero, C. Tablero, A. Aguado, and M. Paniagua. *J. Chem. Phys.*, **114**:2182, 2001.
- [47] R. T Pack and G. A. Parker. *J. Chem. Phys.*, **90**:3511, 1989.

-
- [48] F. T. Smith. *J. Math. Phys.*, **3**:735, 1962.
- [49] R. C. Whitten and F. T. Smith. *J. Math. Phys.*, **9**:1103, 1968.
- [50] B. R. Johnson. *J. Chem. Phys.*, **73**:5051, 1980.
- [51] B. R. Johnson. *J. Chem. Phys.*, **79**:1916, 1983.
- [52] E. Cuervo-Reyes, J. Rubayo-Soneira, A. Aguado, M. Paniagua, C. Tablero, C. Sanz, and O. Roncero. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**:6012, 2002.
- [53] R. N. Zare. *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Stanford University, California, 1988.
- [54] I. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, **90**:371, 1989.
- [55] J. K. G. Watson. *J. Mol. Spectrosc.*, **103**:350, 1984.
- [56] C. Lanczos. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **45**:255, 1950.
- [57] J. K. Cullum and R. A. Willoughby. *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalues Computations*. Birkhäuser, Boston, 1985.
- [58] C.-E. Fröberg. *Numerical Mathematics: Theory and Computer Applications*. The Benjamin/Cummings, New York, 1985.
- [59] R. E. Wyatt. *Adv. Chem. Phys.*, **73**:231, 1989.
- [60] A. R. Cooper, S. Jain, and J. M. Hutson. *J. Chem. Phys.*, **98**:2160, 1993.
- [61] A. Ernesti and J. M. Hutson. *J. Chem. Phys.*, **103**:3386, 1995.
- [62] I. N. Levine. *Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Brooklyn College, New York, 1975.

- [63] A. Ernesti and J. M. Hutson. *J. Chem. Phys.*, **101**:5438, 1994.
- [64] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross. *Molecular vibrations*. McGraw–Hill, New York, 1955.
- [65] J. K. G. Watson. *Mol. Phys.*, **15**:479, 1968.
- [66] J. M. Hutson, J. A. Beswick, and N. Halberstadt. *J. Chem. Phys.*, **90**:1337, 1988.
- [67] T. G. Lee, B. D. Esry, Bing-Cong Gou, and C. D. Lin. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**:203, 2001.
- [68] N. J. Wright and J. M. Hutson. *J. Chem. Phys.*, **110**:902, 1999.
- [69] N. J. Wright. *Bound states of Van der Waals trimers*. PhD thesis, Ph.D. Thesis, Chem. Departm., Univ. of Durham, UK, 1998.
- [70] D. Blume, C. H. Greene, and B. D. Esry. *J. Chem. Phys.*, **113**:2145, 2000.
- [71] P.-N. Roy. *J. Chem. Phys.*, **119**:5437, 2003.
- [72] T. Oka. *Rev. Mod. Phys.*, **64**:1141, 1992.
- [73] Moses Salci, Sergey B. Levin, Nils Elander, and Evgeny Yarevsky. *J. Chem. Phys.*, **129**:134304, 2008.
- [74] Benhui Yang, Wenwu Chen, and Bill Poirier. *J. Chem. Phys.*, **135**:094306, 2011.
- [75] W. Chen and B. Poirier. *J. Comput. Phys.*, **219**:185, 2006.
- [76] W. Chen and B. Poirier. *J. Comput. Phys.*, **219**:198, 2006.

-
- [77] Hiroya Suno. *J. Chem. Phys.*, **135**:134312, 2011.
- [78] S. W. Rick, D. L. Leitner, J. D. Doll, D. L. Freeman, and D. D. Frantz. *J. Chem. Phys.*, **95**:6658, 1991.
- [79] D. M. Leitner, J. D. Doll, and R. M. Whitnell. *J. Chem. Phys.*, **94**:6644, 1991.
- [80] D. Blume and C. H. Greene. *J. Chem. Phys.*, **113**:4242, 2000.
- [81] R. A. Aziz, , and M. J. Slaman. *Chem. Phys.*, **130**:187, 1989.
- [82] S. Miller and J. Tennyson. *J. Chem. Phys.*, **21**:281, 1992.
- [83] G. D. Carney and R. N. Porter. *Phys. Rev. Lett.*, **45**:537, 1980.
- [84] J. Tennyson and S. Miller. *Chem. Soc. Rev.*, **21**:91, 1991.
- [85] S. Miller and J. Tennyson. *J. Mol. Spectr.*, **126**:183, 1987.
- [86] S. Miller and J. Tennyson. *J. Mol. Spectr.*, **128**:530, 1988.
- [87] F. O. Ellison. *J. Am. Chern. Soc.*, **85**:3540, 1963.
- [88] J. K. Cashion and D. R. Herschbach. *J. Chern. Phys.*, **40**:2358, 1964.
- [89] Richard K. Preston and John C. Tully. *J. Chem. Phys.*, **54**:4297, 1971.
- [90] R. Rydberg. *Z. Phys.*, **73**:25, 1931.
- [91] J. K. G. Watson. *J. Chem. Phys.*, **46**:1935, 196.
- [92] M. Johnston and D. M. Dennison. *Phys. Rev.*, **48**:868, 1935.
- [93] W. H. Shaffer. *J. Chem. Phys.*, **9**:607, 1941.

- [94] T. Oka. *J. Chem. Phys.*, **47**:5410, 1967.
- [95] J. Hawkins and S. R. Polo. *J. Chem. Phys.*, **24**:1119, 1956.
- [96] E. Teller. *Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik*, **9**:125, 1934.
- [97] R. S. Berry, T. L. Beck, H. L. Davis, and J. Jellinek. *Adv. Chem. Phys.*, **70**:75, 1988.
- [98] D. J. McGinty. *J. Chem. Phys.*, **58**:4733, 1973.
- [99] W. Kristensen, E. Jensen, and R. Cotteril. *J. Chem. Phys.*, **60**:4161, 1974.
- [100] C. L. Briant and J. J. Burton. *J. Chem. Phys.*, **63**:2045, 1975.
- [101] R. D. Etters and J. Kaelberer. *Phys. Rev. A*, **11**:1068, 1975.
- [102] R. D. Etters and J. Kaelberer. *J. Chem. Phys.*, **66**:5112, 1977.
- [103] R. P. White, S. M. Cleary, and H. R. Mayne. *J. Chem. Phys.*, **123**:094505, 2005.
- [104] A. J. Stace. *Chem. Phys. Lett.*, **99**:470, 1983.
- [105] T. E. Gough, D. G. Knight, and G. Scoles. *Chem. Phys. Lett.*, **97**:155, 1983.
- [106] D. Eichenauer and R. J. Le Roy. *Phys. Rev. Lett.*, **57**:2920, 1986.
- [107] D. Eichenauer and R. J. Le Roy. *J. Chem. Phys.*, **88**:2898, 1988.
- [108] J. Bösigger and S. Leutwyler. *Phys. Rev. Lett.*, **59**:1895, 1987.
- [109] M. Y. Hahn and R. L. Whetten. *Phys. Rev. Lett.*, **61**:1190, 1988.

-
- [110] J. Bösigler, R. Knochenmuss, and S. Leutwyler. *Phys. Rev. Lett.*, **62**:3058, 1989.
- [111] J. E. Adams and R. M. Stratt. *J. Chem. Phys.*, **93**:1358, 1990.
- [112] L. E. Fried and S. Mukamel. *Phys. Rev. Lett.*, **66**:2340, 1991.
- [113] M. Schmidt, J. L. Calve, and M. Mons. *J. Chem. Phys.*, **98**:6102, 1993.
- [114] G. Natanson, F. Amar, and R. S. Berry. *J. Chem. Phys.*, **78**:399, 1983.
- [115] I. Benjamin, Y. Alhassid, and R. D. Levine. *Chem. Phys. Lett.*, **115**:113, 1985.
- [116] T. L. Beck, D. M. Leitner, and R. S. Berry. *J. Chem. Phys.*, **89**:1681, 1988.
- [117] P. Elyutin, V. Baranov, E. Belega, and D. Trubnikov. *J. Chem. Phys.*, **100**:3843, 1994.
- [118] V. Aquilanti, A. Lombardi, M. B. Sevryuk, and E. Yurtsever. *Phys. Rev. Lett.*, **93**:113402, 2004.
- [119] D. Leitner, R. Berry, and R. Whitnell. *J. Chem. Phys.*, **91**:3470, 1989.
- [120] R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Mirét-Artés, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal. *J. Chem. Phys.*, **132**:244303, 2010.
- [121] G. Franke, E. R. Hilf, and L. Polley. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, **9**:343, 1988.
- [122] G. Franke and J. Schulte. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, **12**:65, 1989.

- [123] P. Borrmann. *Comput. Mater. Sci.*, **2**:593, 1994.
- [124] T. L. Beck, J. D. Doll, and D. L. Freeman. *J. Chem. Phys.*, **90**:5651, 1989.
- [125] D. D. Frantz, D. L. Freeman, and J. D. Doll. *J. Chem. Phys.*, **97**:5713, 1992.
- [126] D. D. Frantz, D. L. Freeman, and J. D. Doll. *J. Chem. Phys.*, **93**:2769, 1990.
- [127] C. Chakravarty. *J. Chem. Phys.*, **102**:956, 1995.
- [128] G. E. López. *J. Chem. Phys.*, **117**:2225, 2002.
- [129] C. Predescu, D. Sabo, J. D. Doll, and D. L. Freeman. *J. Chem. Phys.*, **119**:12119, 2003.
- [130] D. Sabo, C. Predescu, J. D. Doll, and D. L. Freeman. *J. Chem. Phys.*, **121**:856, 2004.
- [131] C. Predescu, P. A. Frantsuzov, and V. A. Mandelshtam. *J. Chem. Phys.*, **122**:154305, 2005.
- [132] P. A. Frantsuzov, D. Meluzzi, and V. A. Mandelshtam. *Phys. Rev. Lett.*, **96**:113401, 2006.
- [133] J. Deckman, P. A. Frantsuzov, and V. A. Mandelshtam. *Phys. Rev. E*, **77**:052102, 2008.
- [134] J. Deckman and V. A. Mandelshtam. *Phys. Rev. E*, **79**:022101, 2009.
- [135] R. Kalus, D. Hrivnak, and A. Vitek. *Chem. Phys.*, **325**:278, 2006.
- [136] F. Calvo, F. X. Gadea, A. Lombardi, and V. Aquilanti. *J. Chem. Phys.*, **125**:114307, 2006.

-
- [137] H. Cartarius and E. Pollak. *J. Chem. Phys.*, **134**:044107, 2011.
- [138] H. Cartarius and E. Pollak. *Chem. Phys.*, 2012.
- [139] E. Pahl, F. Calvo, L. Koci, and P. Schwerdtfeger. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**:8207, 2008.
- [140] R. D. Etters, R. Danilowicz, and J. Kaelberer. *J. Chem. Phys.*, **67**:4145, 1977.
- [141] J. B. Kaelberer and R. D. Etters. *J. Chem. Phys.*, **88**:7, 1977.
- [142] C. J. Tsai and K. D. Jordan. *J. Chem. Phys.*, **99**:6957, 1993.

PUBLICACIONES.

- “Symmetry assignment in the distributed Gaussian functions method to study homonuclear rotating trimers”. M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal. *Chemical Physics Letters* **460** 417–422 (2008)
- “A Study of the Ar₃ System at Low Temperature”. R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal. *Few Body System* **45** 237–239 (2009)
- “A theoretical investigation on the spectrum of the Ar trimer for high rotational excitations”. M. Márquez-Mijares, R. Pérez de Tudela, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, I. Baccarelli, F. A. Gianturco and J. Rubayo-Soneira. *The Journal of Chemical Physics* **130** 154301-1-11 (2009)

► “*Estudio teórico del espectro rovibracional del trímero de Argón*”. M. Márquez-Mijares, J. Rubayo-Soneira, R. Pérez de Tudela, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio y P. Villarreal. *Revista Cubana de Física* **26 No. 1A** 127–132 (2009)

► “*A path-integral Monte Carlo study of a small cluster: The Ar trimer*”. R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal. *The Journal of Chemical Physics* **132** 244303-1-10 (2010)

► “*Temperature Dependence of the Energetics and Structure for the Ar Dimer and Trimer*”. R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal. *International Journal of Quantum Chemistry* **111** 472–479 (2011)